Apuntes de los temas de Termodinámica

Agustín Martín Domingo

5 de octubre de 2015

Copyright

Licencia de distribución

Resumen de la licencia:

Indice

1. Introducción a la Termodinámica. Conceptos iniciales. 1

1.1. Introducción. 1
1.2. Sistemas termodinámicos. 2
1.3. Variables termodinámicas y funciones de estado. 3
1.3.1. Variables termodinámicas. 3
1.3.2. Funciones de estado. 3
1.3.3. Variables y funciones de estado extensivas e intensivas. 4
1.4. Estados de equilibrio y estados estacionarios. 4
1.5. Procesos termodinámicos. 5
1.6. Procesos cuasiestáticos. Procesos reversibles e irreversibles. 6
1.7. Representación gráfica de los procesos termodinámicos. 6

2. Temperatura y su medida. 9

2.1. Equilibrio térmico. El principio cero de la termodinámica. 9
2.2. Concepto de temperatura. 10
2.3. Escalas termométricas. 10
2.3.1. El termómetro de gas a volumen constante. La escala de los gases ideales. 12
2.3.2. La escala Celsius de temperaturas 13
2.3.3. Las escalas Fahrenheit y Rankine de temperaturas 14
2.3.4. La escala internacional práctica de temperaturas. 15
2.4. Medida de la temperatura 16
2.4.1. Termómetros de resistencia 16
2.4.2. Pares termoeléctricos 17

3. Dilatación. Sistemas termodinámicos. 21

3.1. Dilatación lineal y de superficie en sólidos. 21
3.1.1. El fenómeno de la dilatación. 21
3.1.2. Coeficientes de dilatación lineal y de superficie. 22
3.1.3. Anomalías y residuos de dilatación. 24
3.2. Dilatación de volumen en sólidos, líquidos y gases. 25
3.2.1. Sólidos 25
3.2.2. Líquidos y gases 26
3.2.3. Efecto de la dilatación en las medidas 27
3.3. Relaciones entre las derivadas parciales. 28
3.4. Coeficientes de dilatación, compresibilidad y piezotérmico. Ecuación de estado en forma diferencial. 29
3.5. Ecuación de estado de sólidos y líquidos. 30
3.6. Otros sistemas simples usuales en termodinámica. 31
3.6.1. Hilo tenso. 31
3.6.2. Tensión superficial. 31

4. Trabajo y calor: El primer principio de la Termodinámica 33

4.1. Trabajo. 33
4.1.1. Concepto de trabajo mecánico. 33
4.1.2. El trabajo mecánico en Termodinámica. 34
4.1.3. El trabajo cuasiestático en Termodinámica. 34
4.1.4. Convenio de signos del trabajo. 35
4.1.5. Trabajo por presión hidrostática. 36
4.1.6. Representación gráfica del trabajo hidrostático en un diagrama pV. 37
4.1.7. Cálculo del trabajo para un sistema de ecuación de estado $pV = nRT$ (gas ideal). 37
4.1.8. Trabajo por tensión superficial y tracción. 40
4.2. El primer principio de la Termodinámica. 41
4.2.1. Introducción al concepto de calor. 41
4.2.2. Trabajo adiabático. Energía interna. 43
4.2.3. Formulación matemática del primer principio. 45

4.2.4. Calor y trabajo como formas de intercambio de energía. 45
4.2.5. Entalpía. 46
4.3. Calorimetría. 47
4.3.1. Unidades caloríficas. 47
4.3.2. Capacidad calorífica. Calores específicos y molares 48
4.3.3. Capacidad calorífica de una transformación elemental. 49
4.3.4. Transformaciones politrópicas. Índice de politropía. 51
4.3.5. Foco térmico 52
4.3.6. Medida del calor. Calorímetros. 53

5. Gases ideales. 55
5.1. El concepto de gas ideal. 55
5.2. Ecuación de estado de un gas ideal. 56
5.3. Experimento de Joule. Ecuación de Joule. 58
5.4. Capacidades caloríficas de un gas ideal. 60
5.4.1. La ecuación energética de un gas ideal. 60
5.4.2. Las ecuaciones calorimétricas para un gas ideal. 60
5.4.3. Relación de Mayer. 61
5.4.4. Calores molares de un gas ideal. 62
5.5. Gases semiperfectos y reales. 62
5.6. Procesos termodinámicos simples en un gas ideal. 62
5.6.1. Transformaciones isocoras e isobaras para un gas ideal. 62
5.6.2. Transformaciones isotermas para un gas ideal. 63
5.6.3. Transformaciones adiabáticas para un gas ideal 63
5.6.4. Fórmula de Reech 65
5.6.5. Transformaciones politrópicas en un gas ideal. 65
5.7. Mezclas de gases ideales. 67
5.7.1. Ley de Dalton. 67
5.7.2. Energía interna y entalpía de una mezcla de gases ideales. 67

6. El segundo principio de la Termodinámica. 69
6.1. Limitaciones del primer principio. 69
6.2. Enunciados del segundo principio y su equivalencia. 70
6.3. Conversión del calor en trabajo. 73
6.3.1. El ciclo de Carnot. 73
6.3.2. Rendimiento de una máquina térmica. 75
6.4. Teorema de Carnot y su corolario. 75
6.4.1. El teorema de Carnot. 75
6.4.2. Corolario al teorema de Carnot. 77
6.5. La escala termodinámica de temperaturas. 78
6.6. Refrigeradores y bombas de calor. 79
6.6.1. Refrigerador. Eficiencia de un refrigerador. 79
6.6.2. Bombas de calor o termobombas. 80
6.7. La desigualdad de Clausius. 81
6.8. La función entropía 83
6.9. La ecuación fundamental de la Termodinámica. 85
6.10. Variaciones de entropía en procesos reversibles. 85
6.10.1. Transformaciones adiabáticas. 85
6.10.2. Transformaciones isotermas. 85
6.10.3. Transformaciones isocoras 86
6.10.4. Transformaciones isobaras. 86
6.11. El diagrama entrópico. 86
6.12. Variación de la entropía del Universo en un proceso reversible. 88
6.13. Entropía e irreversibilidad. Variación de entropía del Universo en procesos irreversibles. 88
6.14. Variación de entropía en procesos irreversibles. 90
6.14.1. Calentamiento irreversible de un cuerpo. 90
6.14.2. Expansión de Joule para un gas ideal. 90
6.14.3. Mezcla irreversible de dos líquidos. 91
6.14.4. Flujo irreversible de calor. 92

7. Gases reales. **93**
7.1. Isotermas de Andrews. Estados metaestables. 93
7.2. El gas de van der Waals y la ley de los estados correspondientes 95
7.2.1. La ecuación de Clausius. 96
7.2.2. El gas de van der Waals 96
7.2.3. Relación entre los valores críticos y los parámetros de la ecuación de van der Waals. Ley de los estados correspondientes. 98
7.3. La ecuación de estado del virial. 99
7.4. Procesos de expansión de Joule y de Joule-Kelvin. 100
7.4.1. El coeficiente de Joule para la expansión libre. 100
7.4.2. El coeficiente de Joule-Kelvin en el proceso de estrangulación. 102

8. Potenciales termodinámicos **107**
8.1. Introducción 107
8.2. La energía interna U. 107
8.3. La entalpía H. 108
8.4. La energía libre de Helmholtz F. 109
8.4.1. Definición de F. 109
8.4.2. La energía libre de Helmholtz y el trabajo máximo 109
8.5. La función de Gibbs G. 111
8.5.1. Definición de G. 111
8.5.2. La función de Gibbs y la condición de equilibrio en un proceso monotermo y monobaro. 111
8.5.3. La función de Gibbs y el trabajo útil máximo. 112
8.6. Las relaciones de Maxwell. 113
8.6.1. Un ejemplo de su uso. 114

9. Transiciones de fase. **117**
9.1. Introducción. 117
9.1.1. Estados de la materia y fases. 117
9.1.2. La condición de equilibrio entre dos fases. 118
9.1.3. Superficies pVT de una sustancia pura. 118
9.1.4. El fluido supercrítico. 120
9.2. Transiciones de fase de primer orden. 121
9.2.1. Intercambio de calor en una transición de fase de primer orden. 122
9.2.2. Forma de la curva de equilibrio. 123
9.2.3. La ecuación de Clapeyron. 124
9.2.4. La ecuación de la curva de vaporización. 125
9.3. Transiciones de fase de orden superior o continuas. 126

10. Máquinas térmicas y frigoríficas reales. **127**
10.1. Análisis de una máquina térmica real. El ciclo de Otto. 127
10.2. Ciclos reales de refrigeración. 129
10.2.1. Refrigeración por compresión. 129
10.2.2. Fluidos refrigerantes utilizados. 130
10.2.3. Estudio del compresor adiabático. 131
10.2.4. Refrigeración por absorción. 132
10.2.5. Bomba de calor con captador solar. 132

11. Termodinámica del aire. Psicrometría. **135**
11.1. Composición y propiedades del aire. Aire húmedo. 135
11.1.1. El aire atmosférico, el aire seco y el aire húmedo. 135
11.1.2. Ecuaciones de estado del aire seco y del aire húmedo. 136
11.2. Índices de humedad. 137
11.2.1. Humedad específica q y contenido en vapor x. 137
11.2.2. Tensión de vapor e. 137
11.2.3. Grado de saturación μ y humedad relativa f. 138
11.2.4. Punto de rocío o temperatura de rocío T_{R}. 138
11.2.5. Humedad absoluta a. 138
11.2.6. Temperatura de saturación adiabática T_{sat}. 139
11.3. Acomodación del hombre al clima. 141

11.3.1. El efecto de la temperatura 141
11.3.2. El efecto del viento y de la radiación. 142
11.3.3. La zona de comfort. 142
11.4. Acondicionamiento. 142
11.4.1. Distintas formas de abordar el problema 142
11.4.2. El principio de la pared fría. 143
11.4.3. Algunos sistemas de acondicionamiento distintos: pantallas y bloques evaporadores. 143

Constantes físicas de interés y tablas de conversión de unidades **145**

Indice alfabético **147**

Referencias **151**

Capítulo 1

Introducción a la Termodinámica. Conceptos iniciales.

Índice del capítulo

1.1. Introducción. 1
1.2. Sistemas termodinámicos. 2
1.3. Variables termodinámicas y funciones de estado. 3
1.3.1. Variables termodinámicas. 3
1.3.2. Funciones de estado. 3
1.3.3. Variables y funciones de estado extensivas e intensivas. 4
1.4. Estados de equilibrio y estados estacionarios. 4
1.5. Procesos termodinámicos. 5
1.6. Procesos cuasiestáticos. Procesos reversibles e irreversibles. 6
1.7. Representación gráfica de los procesos termodinámicos. 6

1.1. Introducción.

A la hora de abordar el estudio de una sustancia y su evolución se puede plantear el problema desde varios puntos de vista:

- En función de los átomos y moléculas que la constituyen, de sus interacciones y de los límites impuestos por la forma de la muestra y por el exterior. Éste es el punto de vista que adoptan la *Teoría Cinética* y la *Mecánica Estadística*, y proviene directamente de la Mecánica.

- En función de su comportamiento en el entorno de cada punto con un campo de presiones, densidades, velocidades (*Mecánica de Fluidos*).

- En función de las propiedades macroscópicas de la muestra que pueden determinarse por medidas prácticas sencillas. En realidad estas medidas tan sólo detectan valores promedio de las propiedades de las partículas. Ejemplos de estas propiedades son la masa, el volumen, la densidad, el calor específico, la constante dieléctrica, los módulos de elasticidad, la tensión superficial, la conductividad térmica, la presión, la temperatura, etc... Éste es el punto de vista que adopta la Termodinámica.

Podríamos definir la Termodinámica como una *disciplina fenomenológica, que estudia los fenómenos que ocurren en los sistemas desde un punto de vista macroscópico en función de propiedades físicas macroscópicas observables y medibles. No realiza suposiciones (hipótesis) sobre la constitución íntima de la materia.*

Tal como la conocemos hoy, la Termodinámica surge a principios del siglo XIX a partir de los estudios sobre la producción de trabajo mecánico a partir de fuentes de calor, con un interés central en las aplicaciones técnicas de las máquinas térmicas.

La Termodinámica está basada en un número reducido de postulados básicos o axiomas a partir de los cuales se deducen las leyes que gobiernan los fenómenos caloríficos. Toda la validez de estos principios descansa en la

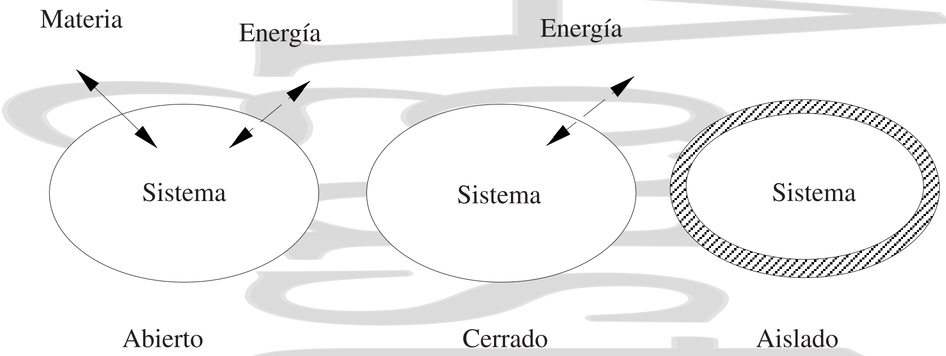


Figura 1–1: Sistemas abiertos, cerrados y aislados, según permitan o no intercambios de energía y de materia.

experiencia, y no pueden demostrarse de forma matemática.

1.2. Sistemas termodinámicos.

Definiremos un sistema termodinámico como una *porción del espacio y su contenido, objeto de nuestro estudio, separada del resto del Universo por una pared real o ficticia. Las dimensiones del sistema deben ser suficientemente grandes como para que se puedan definir en él propiedades macroscópicas.*

Ejemplos diversos de sistemas termodinámicos son la mezcla frigorífica de un refrigerador, un alambre tenso, el cilindro de un automóvil, etc...

Estos sistemas pueden estar separados del exterior de distintas formas, por lo que se denomina paredes, superficies de separación o límites. Dependiendo de las limitaciones impuestas por las paredes éstas se dividen en:

Respecto de:	Sí	No
Cambio de volumen:	Móvil	Rígida[a]
Flujo de calor:	Diatérmica	Adiabática
Flujo de materia:	Permeable	Impermeable

[a]No confundir con el concepto de rigidez que se utiliza en la Teoría de la Elasticidad, en la cual significa indeformable, pero no inmóvil

y *dependiendo del tipo de límites* que tienen los sistemas termodinámicos éstos se clasifican en:

Cerrado Sólo se efectúan transferencias de energía (calor y trabajo).

Abierto A través de sus paredes se realizan tanto transferencias de energía como de materia.

Aislado No se efectúan transferencias ni de energía ni de materia con el exterior.

Según su homogeneidad se clasifican en:

Sistema homogéneo Las propiedades físicas y químicas del sistema son idénticas en cualquier punto del mismo. P. ej, un gas.

Sistema heterogéneo Formado por subsistemas homogéneos de propiedades físicas distintas entre sí. Por ejemplo una mezcla de hielo y agua. Cada una de las partes de un sistema heterogéneo con propiedades físicas distintas se denomina una *fase*.

Mientras no se diga lo contrario, trabajaremos con sistemas termodinámicamente simples, es decir:

- Sistemas macroscópicamente homogéneos.

- Isotrópicos, sin cargas y químicamente inertes.
- Suficientemente grandes como para que se puedan ignorar los efectos de superficie.
- No actúan sobre ellos campos eléctricos, magnéticos o gravitatorios.

Cuando estos sistemas están en equilibrio, bastarán dos variables independientes para su especificación completa.

1.3. Variables termodinámicas y funciones de estado.

1.3.1. Variables termodinámicas.

A la hora de describir un sistema hay distintas aproximaciones. En la Mecánica el estado de un sistema viene descrito por una serie de coordenadas espaciales y de velocidad, con las que se determinan sus energías cinética y potencial.

En Termodinámica, como ya se ha mencionado, el estado de un sistema se describe mediante los valores que poseen ciertas propiedades macroscópicas denominadas variables o coordenadas termodinámicas. Todas éstas se pueden medir directamente y para su comprensión no se exigen hipótesis especiales sobre la estructura de la materia. Ejemplo de estas variables son la presión, el volumen, la temperatura, la composición química, etc...

No todas las variables termodinámicas son independientes entre sí y para describir un sistema sólo es necesario conocer los valores de un número reducido de ellas. Estas variables independientes se denominan variables o coordenadas de estado, pudiendo expresarse las restantes variables en función de éstas.

Las leyes a que obedecen estas variables, así como las relaciones que existen entre ellas se deducen de axiomas (los principios de la Termodinámica) considerados como hechos experimentales.

Estas variables sólo tienen un significado macroscópico, aunque aparezcan de forma diferencial. Por ejemplo, en Termodinámica, dV significa una pequeña variación en el volumen, no el volumen de un elemento infinitesimal.

1.3.2. Funciones de estado.

Son aquéllas que pueden expresarse con la ayuda de las variables de estado, pero que no son fáciles de medir y por tanto no pueden ser consideradas como variables de estado. Ejemplos de funciones de estado son la energía interna, la entalpía o la entropía.

Estas funciones de estado tienen un valor unívocamente determinado para un determinado estado termodinámico. La variación experimentada por una función de estado durante un proceso es independiente del mismo y queda definida conociendo el valor de la función de estado en los estados inicial y final.

$$\int_1^2 dZ = Z_2 - Z_1 \tag{1–1}$$

Matemáticamente hablando, se dice que es una diferencial exacta. Su integral no depende del proceso, solamente de sus valores en los estados inicial y final.

Hay otras magnitudes como el calor y el trabajo que no tienen un valor asociado a un estado y cuyo valor en un proceso depende no sólo de los estados inicial y final sino también del camino concreto que se ha seguido en el proceso. Matemáticamente se dice que son diferenciales inexactas, como δQ y δW, es decir, el calor y el trabajo no son funciones de estado.

Dediquemos un momento al convenio de signos que utilizaremos para el calor y el trabajo, que basaremos en el sentido de intercambio de energía con el sistema. Diremos que el calor es positivo cuando es absorbido por el sistema y negativo en caso contrario. En cuanto al trabajo, consideraremos positivo el trabajo realizado sobre el sistema W^{sobre}

si éste aumenta la energía del sistema y negativo en caso contrario y nos referiremos a este trabajo sobre el sistema cuando no especifiquemos nada más.

En muchos libros, especialmente antiguos, se utiliza un convenio distinto para el trabajo por omisión, tomándose éste como el trabajo realizado por el sistema W^{por}, que sería positivo cuando lo realiza el sistema y negativo cuando se realiza sobre el sistema. Este convenio tiene su origen histórico en los primeros tiempos de la Termodinámica, donde lo importante era obtener un trabajo mecánico de una máquina térmica y para evitar signos se tomaba ese trabajo como positivo. El convenio que utilizamos aquí es el convenio que normalmente se utiliza en los libros modernos y corresponde a que el trabajo por omisión (W^{sobre}) y su signo estén asociados a la variación de energía que el trabajo mecánico produce en el sistema.

1.3.3. Variables y funciones de estado extensivas e intensivas.

Consideremos un subsistema del sistema homogéneo que estamos estudiando, separado del resto del mismo por paredes finitas.

Se denominan *variables extensivas* o aditivas (normalmente las denominaremos con X) a aquéllas que dependen de las dimensiones del subsistema (del número de partículas que contiene) y que se aproximan a cero cuando el subsistema se reduce a un punto. Así, el valor de las variables extensivas es proporcional a la fracción del sistema completo que corresponde al subsistema. Ejemplos de variables extensivas son la masa, el volumen, el número de moles, la energía interna, la entalpía, la entropía.

Las *variables específicas*, son magnitudes extensivas por unidad de masa o volumen, como es el caso del calor específico o el volumen específico. Estas variables específicas se suelen escribir en minúsculas.

$$c = \frac{C}{m} \qquad v = \frac{V}{m} \qquad u = \frac{U}{m}$$

Asimismo se definen las variables molares, o valores molares específicos, que son magnitudes extensivas por mol de sustancia.

$$c_n = \frac{C}{n} \qquad v_n = \frac{V}{n} \qquad u_n = \frac{U}{n}$$

Se denominan *variables intensivas* (que denominaremos Y) a aquéllas que tienen el mismo valor para el sistema completo que para una parte del sistema (y no son ni específicas ni molares). Estas variables describen las características específicas de un sistema en un estado determinado. Ejemplos de variables intensivas son la temperatura, la presión, etc...

El equilibrio entre dos sistemas se define por la igualdad de ciertas variables intensivas,

Mecánico	$\rightarrow$	igual p
Térmico	$\rightarrow$	igual T
Eléctrico	$\rightarrow$	igual V (potencial eléctrico)

Las variables específicas se comportan en algún aspecto como magnitudes intensivas, pero su igualdad no de el equilibrio. Así, en una mezcla de hielo y agua aislada del exterior y en equilibrio, la temperatura y la presión son las mismas en ambas fases, pero no los volúmenes específicos.

1.4. Estados de equilibrio y estados estacionarios.

Un sistema determinado puede alcanzar un estado en el cual las variables termodinámicas macroscópicas como la temperatura y la presión alcanzan un valor constante (independiente del tiempo). Se dice que en este momento se ha

alcanzado un estado de[†] *equilibrio termodinámico*.

Un sistema aislado tiende espontáneamente hacia un estado de equilibrio termodinámico y una vez alcanzado éste sus variables termodinámicas son independientes del tiempo (salvo que haya alguna acción exterior, frente a la que el sistema reaccionaría tendiendo hacia un nuevo estado de equilibrio, en general distinto del anterior). El equilibrio termodinámico lleva consigo:

Equilibrio térmico: La temperatura es la misma en todos los puntos del sistema.

Equilibrio mecánico: La presión es la misma en todos los puntos del sistema.

Equilibrio químico: La composición química es la misma en todos los puntos del sistema y por tanto la concentración de cada elemento es la misma en todos los puntos.

Tal como hemos definido el equilibrio es para un sistema homogéneo. Para un sistema heterogéneo (líquido + vapor, agua + hielo) diremos que se encuentra en equilibrio cuando las variables termodinámicas sean uniformes y constantes en cada una de las fases de que consta, aunque sean distintas de una fase a otra, e iguales dentro de cada una las variables termodinámicas intensivas. Por ejemplo, $v_{\rm liq} \neq v_{\rm vap}$, pero puede haber equilibrio si las temperaturas y las presiones son iguales.

Realmente hay que hacer una aclaración importante. Hasta el momento hemos hablado de los estados de equilibrio simplemente como aquellos en los cuales las coordenadas del sistema termodinámico no varían con el tiempo. Sin embargo, hay casos en los que esto se cumple y que, sin embargo, no son estados de equilibrio, como es el caso de un líquido pasando por una tubería, o el de un conductor por el que circula una corriente una vez que se ha estabilizado su temperatura o cualquier proceso de flujo de calor en estado estacionario. Estos estados, denominados *estacionarios* satisfacen la definición de estado de equilibrio que habíamos dado, pero en realidad no lo son y no pueden tratarse por la termodinámica clásica, no cumpliéndose en ellos ecuación de estado alguna, son los estados estacionarios. Para excluirlos es necesario dar una definición más restrictiva de estado de equilibrio:

> *Un sistema está en equilibrio cuando sus coordenadas termodinámicas permanecen constantes en el tiempo y no hay interacción con el exterior.*

Cuando un sistema homogéneo se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico, existe una relación entre las variables termodinámicas, que es la *ecuación de estado*. Esta ecuación de estado existe únicamente en los estados de equilibrio. La ecuación de estado da cuenta de las peculiaridades en el comportamiento de un sistema respecto de otros distintos. Se llega a ella bien experimentalmente o bien a través de modelos surgidos de la teoría molecular.

1.5. Procesos termodinámicos.

Se dice que un sistema experimenta un proceso o transformación termodinámica cuando al modificar una ligadura interna o externa alguna de las variables de estado se modifica con el tiempo. Los estados inicial y final del sistema se consideran de equilibrio. Si, a lo largo de un proceso, p, V o T permanecen constantes, el proceso se denomina:

Isobaro, cuando p permanece constante.

Isostero o isocoro, cuando V permanece constante.

Isotermo, cuando T permanece constante.

Adiabático, cuando el proceso se realiza sin intercambio de calor $Q = 0$. Esto puede producirse bien por un perfecto aislamiento o bien porque la T del medio se hace variar para que en todo momento coincida con la del sistema. Así, podemos tener procesos adiabáticos con paredes no adiabáticas.

Se dice que un proceso es *elemental* o *infinitesimal* cuando las variables termodinámicas que intervienen experimentan

[†]Como se verá más adelante, en realidad, habría que añadir que el sistema se mantiene en ese estado sin intervención externa para distinguir un estado de equilibrio de un estado estacionario.

variaciones muy pequeñas frente al valor de la variable. En el límite, estas variaciones serían infinitesimales.

Un *ciclo* es un proceso en el cual el estado final del sistema coincide con el estado inicial.

Las magnitudes como p, V y T son magnitudes que caracterizan un estado. Sus variaciones durante una evolución dependen sólo de los estados inicial y final, pero no de las características concretas de la transformación.

Las magnitudes como Q y W son magnitudes que caracterizan una transformación y dependen de la forma en que se realizó la transformación. *No tiene sentido hablar de Q y W de un estado, solo de Q y W de una transformación.*

1.6. Procesos cuasiestáticos. Procesos reversibles e irreversibles.

Se dice que un proceso es *cuasiestático* cuando los estados intermedios del mismo son todos de equilibrio. Para estos estados de equilibrio:

- El sistema en evolución puede definirse en cualquier momento por medio de variables macroscópicas. En caso contrario, algunas variables termodinámicas no estarían definidas en los estados intermedios.
- La ecuación de estado sigue siendo válida en los estados intermedios de equilibrio. Si éstos no fueran estados de equilibrio no podría siquiera hablarse de una ecuación de estado, como consecuencia de lo anterior.

Si además es posible invertir exactamente el proceso cambiando infinitamente poco las condiciones externas (en el sentido contrario) se dice que el proceso es *reversible*. Cuando los estados intermedios del sistema no son estados de equilibrio el proceso es siempre *irreversible*.

En la práctica el que una transformación sea cuasiestática implica que ésta sea infinitamente lenta y por tanto es una situación ideal y no real. La diferencia entre un proceso cuasiestático y un proceso reversible viene dada por la posibilidad de *histéresis*. Por ejemplo, un alambre podría idealmente ser traccionado de forma cuasiestática por encima de su límite elástico, pero al disminuir la tracción se habría producido histéresis y quedaría una deformación permanente, siendo por tanto el proceso no reversible. Así, un proceso reversible es un proceso cuasiestático en el cual no hay histéresis.

Algunas características de un proceso *reversible* son las siguientes:

- Basta modificar infinitamente poco las condiciones del problema para que la evolución cambie de sentido.
- Es infinitamente lento.
- El rendimiento de la transformación es superior al cualquier otra que se realice de forma irreversible.
- En la práctica es irrealizable.

Hay que hacer notar que la irreversibilidad no implica que no sea posible alcanzar de nuevo el estado inicial, sino que en un proceso de este tipo el mundo exterior al sistema experimenta cambios permanentes.

1.7. Representación gráfica de los procesos termodinámicos.

La función de estado de un sustancia simple es de la forma $f(p, V, T) = 0$. En un sistema de coordenadas pVT esto corresponde a una superficie siendo cada estado de equilibrio un punto de la superficie, $\mathrm{A}(p_\mathrm{A}, V_\mathrm{A}, T_\mathrm{A})$, $\mathrm{B}(p_\mathrm{B}, V_\mathrm{B}, T_\mathrm{B})$, $\mathrm{C}(p_\mathrm{C}, V_\mathrm{C}, T_\mathrm{C})$. Si consideramos un proceso reversible de A a B las etapas intermedias del proceso vienen representadas por puntos de la superficie y por tanto el proceso está representado por una línea en la superficie. Si el proceso es irreversible, no es posible representarlo mediante una línea en la superficie, ya que los estados intermedios no pueden representarse por puntos de la superficie. De hecho en esos puntos intermedios, en general no estarán definidas ni la presión p ni la temperatura T.

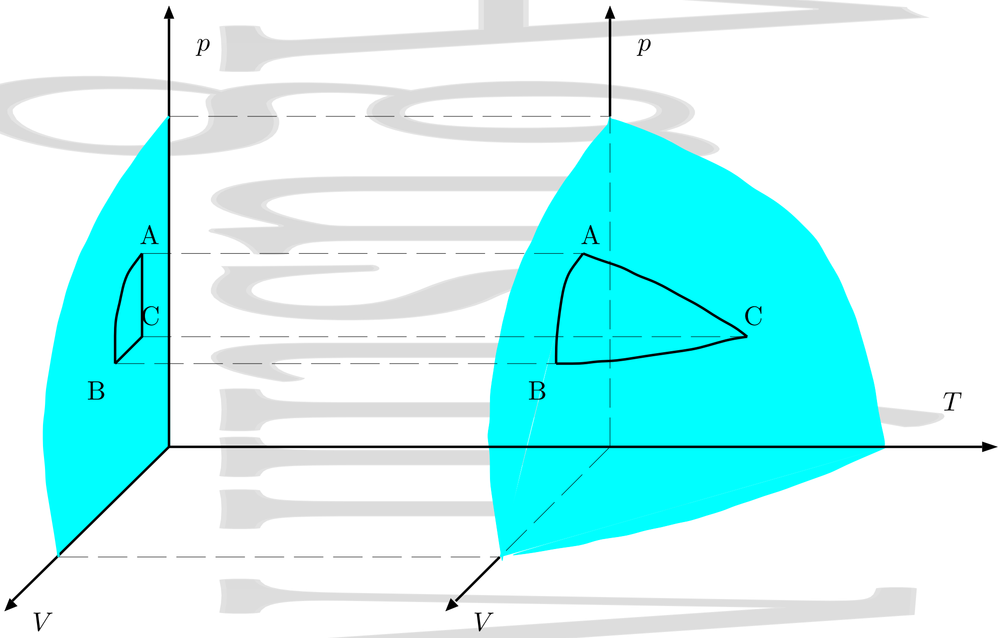


Figura 1–2: Ecuación de estado de una sustancia simple en un diagrama pVT.

Por comodidad se suele trabajar con la proyección de esta superficie sobre distintos planos coordenados. Por ejemplo, en el *diagrama de Clapeyron* o diagrama pV, cada estado de equilibrio está representado por un punto en el plano, que es la proyección de la superficie completa en el plano pV.

Además del diagrama de Clapeyron (pV) que acabamos de ver, otros diagramas típicos son los siguientes:

- Diagrama pT, utilizado en cambios de fase y en general en diagramas de fase.
- Diagrama TS o diagrama entrópico.
- Diagrama HS o diagrama de Mollier.
- Diagrama pV, p o diagrama de Amagat.

Capítulo 2

Temperatura y su medida.

Índice del capítulo

2.1. Equilibrio térmico. El principio cero de la termodinámica. 9
2.2. Concepto de temperatura. 10
2.3. Escalas termométricas. 10
2.3.1. El termómetro de gas a volumen constante. La escala de los gases ideales. 12
2.3.2. La escala Celsius de temperaturas 13
2.3.3. Las escalas Fahrenheit y Rankine de temperaturas 14
2.3.4. La escala internacional práctica de temperaturas. 15
2.4. Medida de la temperatura 16
2.4.1. Termómetros de resistencia 16
2.4.2. Pares termoeléctricos 17

2.1. Equilibrio térmico. El principio cero de la termodinámica.

El estado de equilibrio de un sistema depende de la proximidad de otros sistemas y de la naturaleza de la superficie que los separa. Al poner en contacto un sistema con otros en distintos estados que estén separados de éste por paredes móviles diatérmicas, experimentan una modificación de sus respectivos estados hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. Si las paredes, en vez de ser móviles y diatérmicas, son rígidas y adiabáticas, los sistemas no modificarán su estado. En general, un sistema fuera del equilibrio, sometido a condiciones exteriores constantes, alcanza finalmente un estado de equilibrio. Este hecho se conoce como el *Postulado de existencia del equilibrio termodinámico*. En particular, si tenemos dos sistemas, A y B, (Fig. 2–1) en contacto prolongado a través de una pared diatérmica (Se dice que dos sistemas en contacto a través de una pared diatérmica están en contacto térmico), sus variables termodinámicas se modifican hasta que, cuando la evolución se ha detenido, A y B *alcanzan el equilibrio térmico mutuo*.

Consideremos ahora el caso de tres sistemas, A, B y C, separados por una pared adiabática del exterior (Fig. 2–1). Los sistemas A y B están separados entre sí por una pared adiabática, mientras que tanto los sistemas B y C como los A y C están separados entre sí por sendas paredes diatérmicas. La experiencia muestra que, si A y B están aislados térmicamente entre sí, y a su vez cada uno de ellos está en equilibrio térmico por separado con un tercer cuerpo C, ambos cuerpos, A y B están en equilibrio térmico mutuo.

Así, si en estas condiciones reemplazáramos la pared adiabática entre A y B por una pared diatérmica, sus estados no cambiarían. Este hecho constituye el *Principio cero de la Termodinámica*.

1. Dos sistemas aislados A y B, puestos en contacto térmico prolongado, alcanzan el equilibrio térmico.

2. Si dos sistemas A y B están separadamente en equilibrio con un tercer sistema C, también estarán en equilibrio térmico entre sí (Propiedad transitiva).

¿Cómo sabremos entonces si dos sistemas están en equilibrio térmico mutuo sin necesidad de ponerlos en contacto térmico? Dicho con otras palabras, ¿hay alguna propiedad cuyo valor sea común a dos sistemas que se encuentran en equilibrio térmico? Esta propiedad será la temperatura, aunque aún no la hemos definido.

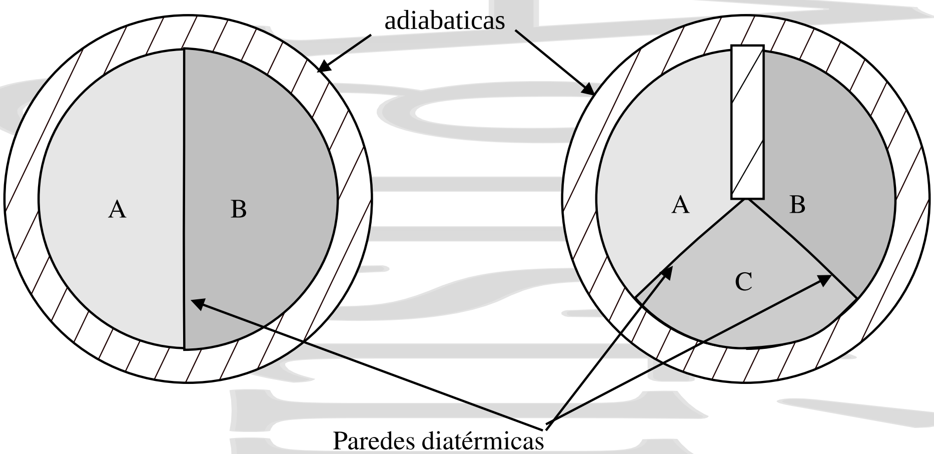


Figura 2–1: El principio cero de la termodinámica. Si dos cuerpos, A y B están por separado en equilibrio térmico con un tercer cuerpo C, ambos están en equilibrio térmico entre sí.

Así, dos sistemas estarán en equilibrio térmico mutuo cuando puestos en contacto por separado con un tercer cuerpo C (por ejemplo un termómetro), las variables termodinámicas de este tercer cuerpo no cambian de estar en contacto con uno de los cuerpos a estar en contacto con el otro cuerpo. En el caso particular de un termómetro de mercurio, éste marcaría en su escala iguales valores de la propiedad característica dependiente de la temperatura que estamos observando, la altura de la columna de mercurio.

2.2. Concepto de temperatura.

El origen del concepto de temperatura se encuentra en la sensación fisiológica de frío o calor. Sin embargo, a partir de esta sensación es muy difícil medir temperaturas absolutas con precisión, aunque sí se puedan apreciar variaciones de temperatura. Además, esta sensación es a veces engañosa, un bloque de metal parece más frío que un bloque de madera que se encuentra a la misma temperatura, al ser el metal un mejor conductor del calor. Asimismo, es una sensación subjetiva, el concepto de calor o frío no es el mismo para un esquimal que para un habitante del desierto. No son estos los únicos problemas al querer identificar el concepto de temperatura con esta sensación fisiológica, una chispa que se encuentra a gran temperatura no quema la mano, mientras que un litro de agua a $100°\mathrm{C}$ la escalda debido a su mucho mayor capacidad calorífica.

Así pues, *¡Necesitamos definir la temperatura de una forma "objetiva"!*

No entraremos ahora en el verdadero concepto de temperatura, que surge a partir del estudio de la teoría molecular de los gases relacionado con la energía cinética promedio de las moléculas en la forma $\langle E_\mathrm{k}\rangle = \frac{3}{2}k_B T$, y nos limitaremos a una definición más empírica de la misma. El principio cero permite hacer una definición operacional de la temperatura sin necesidad de hacer hipótesis alguna sobre la estructura microscópica de la materia.

2.3. Escalas termométricas.

Como consecuencia de diversos fenómenos físicos, las variaciones de temperatura de un sistema van acompañadas de variaciones de magnitudes macroscópicas observables. A cada uno de esos fenómenos físicos se le denomina *fenómeno termométrico* y a la magnitud macroscópica que varía como consecuencia de ese fenómeno físico y del cambio de temperatura se le llama *variable termométrica* (Véanse algunos ejemplos de termómetros y variables termométricas en la tabla 2–1). Por ejemplo, un termómetro de mercurio utiliza el fenómeno de la dilatación de un cuerpo con la temperatura, pero la variable que se mide es la altura de la columna de mercurio. Establecer una escala de temperaturas consiste en adoptar un fenómeno termométrico y una serie de reglas según las cuales se puede asignar un valor

Tabla 2–1: Distintos termómetros y variable termométrica que se mide en cada uno de ellos

Termómetro	Variable termométrica
Columna de mercurio o alcohol	longitud
Termómetro de gas a volumen constante	presión
Termómetro de gas a presión constante	volumen
Termómetro de resistencia	resistencia eléctrica
Termistor	conductividad
Par termoeléctrico	fuerza electromotriz

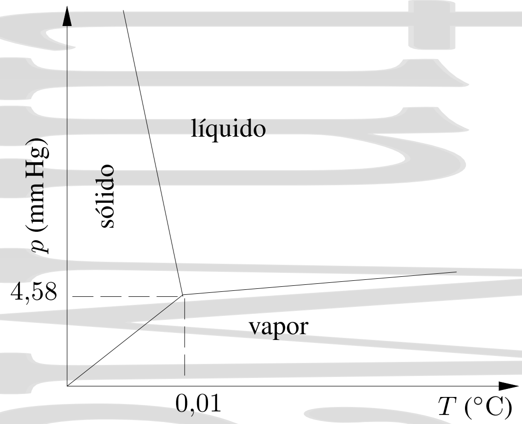


Figura 2–2: Punto triple del agua. La coexistencia de líquido, sólido y vapor tiene lugar solamente en estas condiciones de $p = 4{,}58$ mm Hg y $T = 273{,}16$ K. Las escalas que se utilizan en la figura son completamente arbitrarias.

distinto T de la temperatura a cada valor x de la variable termométrica. Esta asignación se hace a través de una función termométrica $T(x)$, siendo la forma de la función quien determina la escala termométrica.

El acuerdo internacional es escoger como *punto fijo estándar* la temperatura de equilibrio del agua, el hielo y su vapor, que se da únicamente a una presión $p = 4{,}58$ torr (mm Hg) y una temperatura determinada. A este punto se le denomina *punto triple del agua* y se le asocia una temperatura $T_{\rm pt} = 273{,}16$ K. La unidad de medida de temperatura es el grado Kelvin (al que se denomina simplemente Kelvin), de forma que 1 K se define como la fracción $1/273{,}16$ de la temperatura del punto triple del agua. La temperatura del punto triple del agua se escoge de esta forma para que una variación de la temperatura en un grado Kelvin sea la misma que una variación de la temperatura en un grado Celsius, grado que correspondía a la escala anterior.

Para trabajar con más comodidad es deseable escoger fenómenos físicos para los cuales se pueda utilizar una función termométrica lineal $T(x) = ax + b$. De esta forma, para tener definida la función termométrica es necesario definir solamente la temperatura asociada a dos estados reproducibles de un sistema patrón y con la linealidad la interpolación es más sencilla.

Así, para otros puntos quedaría:

$$T(x) = 273{,}16\frac{x}{x_3} \tag{2–1}$$

para el caso en que la temperatura se toma como cero al hacerse cero la variable termométrica. En caso contrario habría una constante más en la ecuación anterior.

Sin embargo, no todas las variables termométricas tienen el mismo comportamiento con la temperatura. Si tomamos un comportamiento lineal para un termómetro de gas a volumen constante el comportamiento no es en general lineal para otros fenómenos termométricos (p.ej., para un termistor sería exponencial), y viceversa. Así, como cada propiedad varía con la temperatura de una forma distinta, es necesario escoger un *termómetro patrón* y referir a la temperatura obtenida con ese termómetro patrón todas las temperaturas obtenidas con cualquier otro termómetro. Al escoger un único punto fijo estamos escogiendo implícitamente un segundo punto fijo en el que la variable termométrica se

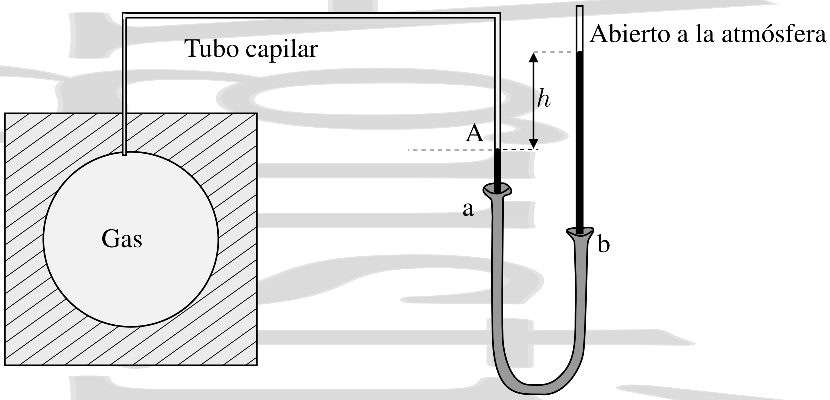


Figura 2–3: El termómetro de gas a volumen constante. Para que el volumen del gas se mantenga constante a distintas temperaturas, o con distintas cantidades de gas, se desplaza verticalmente la columna b hasta que el mercurio en la columna a alcanza la altura prefijada señalada por A. La presión se mide a través de la diferencia de altura entre las dos columnas como $\rho g h$, a la que hay que sumar la presión atmosférica..

haga cero a temperatura cero, por lo que si no se añade otra condición, solamente pueden utilizarse como referencia fenómenos en los que esto ocurre, como el que se presenta a continuación.

2.3.1. El termómetro de gas a volumen constante. La escala de los gases ideales.

Funcionamiento del termómetro.

El termómetro patrón que se utiliza es el *termómetro de gas a volumen constante*. Éste está basado en el hecho de que las propiedades de los gases son muy parecidas a bajas presiones, aunque su naturaleza sea distinta. Por esta razón se escoge como patrón este termómetro operando de forma que el resultado obtenido sea independiente del gas elegido, es decir, de la forma más parecida posible a como se comportaría un hipotético gas ideal. El gas utilizado habitualmente es el helio. Su principal ventaja es que permanece gaseoso a temperaturas muy bajas y que requiere menos correcciones que cualquier otro gas.

La forma de trabajo de este termómetro es la siguiente (Fig. 2–3). El volumen del gas se mantiene constante ajustando el mercurio de forma que la parte superior de la columna a esté siempre en un mismo punto del capilar. La presión se mide observando la diferencia de altura h entre las dos columnas a y b. De esta forma, si llamamos p_3 (o $p_{\rm pt}$) a la presión medida a la temperatura del punto triple del agua y p a la presión medida a otra temperatura, la función termométrica lineal $T = ap$ queda

$$T = 273{,}16\frac{p}{p_3} \tag{2–2}$$

donde la constante de ajuste a queda como $a = 273{,}16/p_3$, y donde la segunda constante se hace cero al haberse tomado como segundo punto de referencia temperatura cero a presión cero, es decir en el cero absoluto.

La escala de los gases ideales.

La experiencia muestra que el cociente p/p_3 depende del tipo de gas utilizado y de la cantidad del mismo presente en el tubo. Esto es debido a que ni siquiera a las más bajas presiones que pueden conseguirse en este termómetro los gases se comportan completamente como gases ideales. Sin embargo, cuando el experimento se repite cada vez con menos gas, el valor límite del cociente p/p_3 se hace cada vez más independiente del tipo de gas utilizado y se aproxima sucesivamente a lo que correspondería a un gas ideal. Este límite es el que se utiliza en la función termométrica del

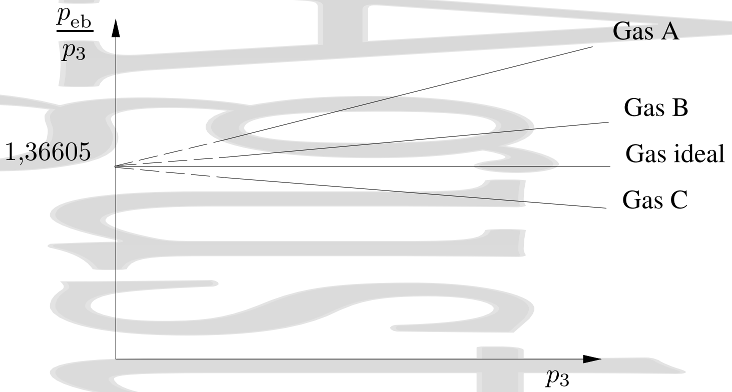


Figura 2–4: Comportamiento del cociente p_{eb}/p_3 entre la presión p_{eb} medida por el termómetro en el punto de ebullición del agua y la presión p_3 medida a la temperatura del punto triple para distintas concentraciones de cada gas (y por tanto distintas presiones en el punto triple) y para distintos gases. La línea horizontal correspondería a un gas ideal, ya que en ese caso el cociente p_{eb}/p_3 es constante e igual a T_{eb}/T_3 al ser el volumen constante.

termómetro de gas a volumen constante, quedando:

$$T = 273{,}16 \lim_{p_3 \to 0} \frac{p}{p_3} \tag{2–3}$$

Una vez escogido este fenómeno como patrón para la medida de temperaturas ya tenemos definida la temperatura de una forma clara e inequívoca, y referiremos cualquier medida realizada con otro termómetro a la temperatura que se mediría con un termómetro de gas a a volumen constante.

Si el gas fuera ideal, la recta sería horizontal y p/p_3 sería constante frente a p_3. Así, el límite del cociente coincide con el cociente, quedando directamente para un gas ideal:

$$T = 273{,}16 \frac{p}{p_3} \tag{2–4}$$

donde T es la temperatura absoluta del gas ideal (medida en K). Imponiendo $T = 0$ para $p = 0$ se tiene el segundo punto fijo que exige la determinación de una escala lineal.

Análogamente, se podría definir la temperatura con los gases ideales en la forma:

$$T = 273{,}16 \frac{(pV)}{(pV)_3} \tag{2–5}$$

o para gases diluidos:

$$T = 273{,}16 \frac{\lim_{p \to 0} (pV)}{\lim_{p \to 0} (pV)_3} \tag{2–6}$$

La célula del punto triple.

En la figura 2–5 se muestra una célula de punto triple. Su funcionamiento es el siguiente: se introduce agua muy pura en el interior de la célula, y una vez eliminado todo el aire se cierra el recinto. En la cavidad interior se coloca una mezcla frigorífica y una vez congelada parte del agua se sustituye la mezcla por el depósito de un termómetro. Mientras coexistan las tres fases, el sistema está en el punto triple.

2.3.2. La escala Celsius de temperaturas

Antes de utilizar el punto triple del agua como único punto fijo (1952), se utilizaban dos puntos fijos, el del hielo fundente (punto del hielo) y el del agua en ebullición (punto del vapor), ambos a la presión atmosférica normal de

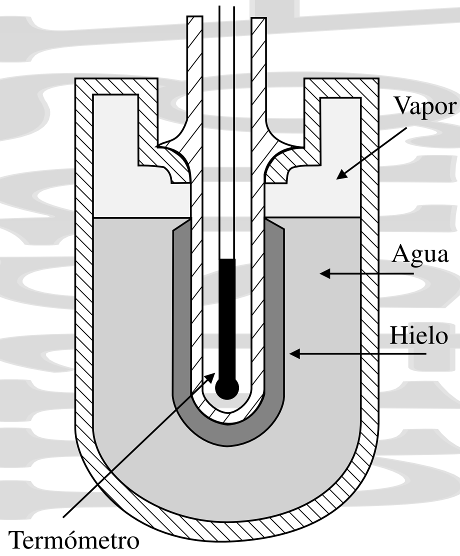


Figura 2–5: Célula del punto triple. Una vez extraído el aire de la celda y enfriada el agua, mientras coexistan en ella hielo, agua líquida y vapor, el sistema estará en el punto triple.

1 atm, a los que se asignaban temperaturas de $0°\mathrm{C}$ y $100°\mathrm{C}$ respectivamente. El nombre de la escala se debe al astrónomo sueco Andres Celsius (1701-1744).

La *escala Celsius* está relacionada con la anterior en la forma:

$$T(°\mathrm{C}) = T(\mathrm{K}) - 273{,}15 \tag{2–7}$$

Si se utiliza cualquier otra magnitud termométrica con un comportamiento lineal y referencias en los puntos del hielo y del vapor, la función termométrica será $T = ax + b$. Imponiendo las condiciones en los puntos fijos $T_0 = 0°\mathrm{C}$ para x_0 y $T_{100} = 100°\mathrm{C}$ para x_{100}, las constantes quedan $a = 100/(x_{100} - x_0)$ y $b = -ax_0$, quedando la temperatura en la escala Celsius en función de esa magnitud termométrica:

$$T(°\mathrm{C}) = \frac{100}{x_{100} - x_0}(x - x_0) \tag{2–8}$$

Cuando se utiliza la escala de los gases ideales, pero con los dos puntos fijos de la escala Celsius, las temperaturas en la escala de los gases ideales se definen mediante un termómetro de gas a volumen constante a través de las relaciones:

$$\frac{T_{\mathrm{eb}}}{T_{\mathrm{fus}}} = \lim_{p_{\mathrm{fus}} \to 0} \left(\frac{p_{\mathrm{eb}}}{p_{\mathrm{fus}}} \right), \qquad T_{\mathrm{eb}} - T_{\mathrm{fus}} = 100 \tag{2–9}$$

donde p_{eb} es la presión medida en el punto de ebullición del agua, p_{fus} la presión medida en su punto de congelación y T la temperatura Celsius. Operando, se obtiene para la temperatura del punto de fusión del hielo:

$$T_{\mathrm{fus}} = \frac{100}{\lim_{p_{\mathrm{fus}} \to 0} \left(\frac{p_{\mathrm{eb}}}{p_{\mathrm{fus}}} \right) - 1} \tag{2–10}$$

El mejor valor experimental de $p_{\mathrm{eb}}/p_{\mathrm{fus}}$ que se obtiene por extrapolación para el punto de ebullición del agua es de 1,3661. Así, quedan unas temperaturas de fusión y vaporización de $273{,}15\,\mathrm{K}$ y $373{,}15\,\mathrm{K}$ respectivamente, medidas en la escala de los gases ideales.

2.3.3. Las escalas Fahrenheit y Rankine de temperaturas

La *escala Fahrenheit* se debe al científico alemán Daniel Gabriel Fahrenheit (1686 Polonia - 1736 Holanda). Fahrenheit no utilizó el punto de congelación del agua como punto fijo de su escala, sino que asignó el valor de cero grados

Tabla 2–2: Puntos fijos básicos en la Escala Internacional de Temperatura ITS-90.

Puntos fijos	T (K)
Punto triple (PT) del agua	273,16
PT del Hidrógeno (equilibrio[a])	13,8033
PT del Neón	24,5561
PT del Oxígeno	54,3584
PT del Argón	83,8058
PT del Mercurio	234,3156
PF del Galio	302,9146
PF del Indio	429,7485
PF del Estaño	505,078
PF del Zinc	692,677
PF del Aluminio	933,473
PF de la Plata	1234,93
PF del Oro	1337,33
PF del Cobre	1357,77

[a]Se entiende por Hidrógeno en equilibrio Hidrógeno con fracciones molares en equilibrio de O-H_2 y p-H_2.

a la temperatura de una mezcla de hielo, sal y agua (que era la temperatura más baja que podía obtener en su laboratorio[†]) y el valor de 90 grados a la temperatura del cuerpo humano. Este último valor fue corregido posteriormente (en 1717) por el mismo Fahrenheit a 96 grados, quedando la escala dividida en grados entre los dos valores. Según Fahrenheit, esto daba una temperatura de ebullición del agua de 212°F, lo que con esas temperaturas de referencia era varios grados mayor que lo que debiera ser.

Sin embargo, a la muerte de Fahrenheit, esto se corrigió y de hecho se tomaron como puntos fijos los puntos de congelación y ebullición del agua en condiciones normales, con los valores dados por Fahrenheit. Así, en la escala Fahrenheit, el punto de congelación del agua corresponde a 32°F mientras que el punto de ebullición normal del agua corresponde a 212°F. La temperatura normal del cuerpo humano es así de 98,6°F en vez de los 96°F que había asignado Fahrenheit.

Para convertir las temperaturas de grados Fahrenheit a Celsius se utiliza la expresión:

$$T(^\circ\mathrm{C}) = \frac{5}{9}\left[T(^\circ\mathrm{F}) - 32\right] \tag{2–11}$$

El físico e ingeniero escocés William John Macquorn Rankine utilizó en 1859 la escala Fahrenheit como base para su escala absoluta de temperaturas, conocida como *escala Rankine*, que se obtiene añadiendo 459,67 grados a las temperaturas Fahrenheit. La escala Rankine es una escala absoluta en la que no hay temperaturas negativas. El cero absoluto en la escala Rankine, 0°R, es la temperatura a la que la energía molecular se hace mínima y corresponde según lo visto a $-459{,}67$°F. El grado Rankine es del mismo tamaño que el grado Fahrenheit.

2.3.4. La escala internacional práctica de temperaturas.

En la práctica trabajar directamente con termómetros de helio a volumen constante para calibrar termómetros es sumamente engorroso, por lo que se utiliza la escala internacional práctica de temperaturas. Esta es una escala adoptada por el Comité Internacional de Pesas y Medidas para facilitar la calibración de termómetros científicos e industriales.

Esta escala, que ha ido sufriendo distintas actualizaciones[‡], está basada en una serie de puntos fijos muy reproducibles, cuyas temperaturas se han determinado con un termómetro de He a volumen constante. Dependiendo del intervalo de temperaturas en que ha de usarse el termómetro, para su calibración deben usarse los termómetros establecidos.

[†]Parece que a Fahrenheit no le apetecía trabajar con números negativos para las frías temperaturas escandinavas.
[‡]La más reciente, la ITS-90, se muestra en la tabla 2–2, aunque la ITS-68 está también muy extendida

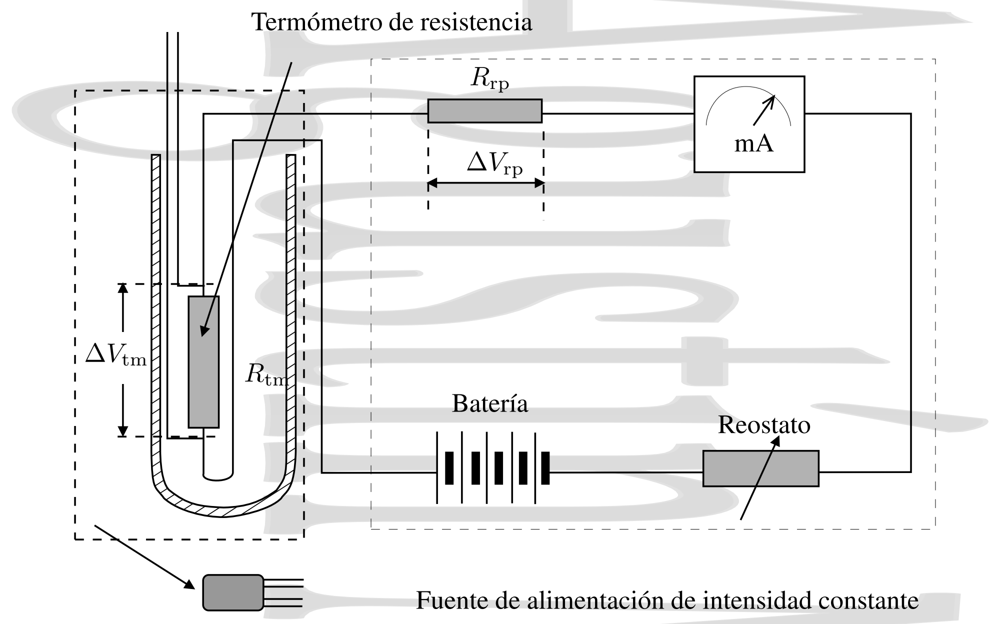


Figura 2–6: Termómetro de resistencia. Método de los cables compensadores.

- Entre $0{,}65\,\mathrm{K}$ y $5{,}0\,\mathrm{K}$ la escala se define por medio de las relaciones entre la presión de vapor y la temperatura para ^{3}He y ^{4}He.
- Entre $3{,}0\,\mathrm{K}$ y el punto triple del neón ($24{,}556\,\mathrm{K}$), la escala ITS90 (T_{90}) se define en términos de un termómetro de gas a volumen constante que utiliza helio como sustancia termométrica.
- Entre el punto triple del hidrógeno en equilibrio ($13{,}8033\,\mathrm{K}$) y el punto de fusión de la plata ($1234{,}93\,\mathrm{K}$) se define por medio de termómetros de resistencia de platino.
- Por encima del punto de fusión de la plata, la T_{90} se define por medio de la ley de Planck, utilizándose pirómetros de radiación.

2.4. Medida de la temperatura

2.4.1. Termómetros de resistencia

Los termómetros de resistencia utilizan como propiedad termométrica la resistencia eléctrica de un hilo metálico, que crece con la temperatura con una ley del tipo:

$$R = R_0(1 + aT + bT^2) \tag{2–12}$$

donde R_0 es la resistencia del metal para una temperatura $T = 0°\mathrm{C}$ y tanto a como b son constantes que se determinan en el intervalo $0 \to 630°\mathrm{C}$ midiendo las resistencias en el punto triple del agua, en el punto de ebullición del agua y en el punto de solidificación del zinc. Para temperaturas menores de $0°\mathrm{C}$ es conveniente utilizar una ecuación de tercer grado.

Para evitar las correcciones debidas a la resistencia propia de los conductores que conectan el termómetro de resistencia con el resto del circuito tradicionalmente se utilizaba el *método de los cables compensadores*. En éste, que se esquematiza en la figura 2–6, se mide la resistencia manteniendo en el termómetro una corriente de intensidad constante mediante un potenciómetro.[§] Así, midiendo la diferencia de potencial $\Delta V_{\rm tm}$ en bornes del termómetro de

[§]En realidad, éste era el esquema clásico. En la actualidad se utiliza directamente una fuente regulada en intensidad, de intensidad bien conocida, midiéndose como antes la diferencia de potencial en bornes de la resistencia.

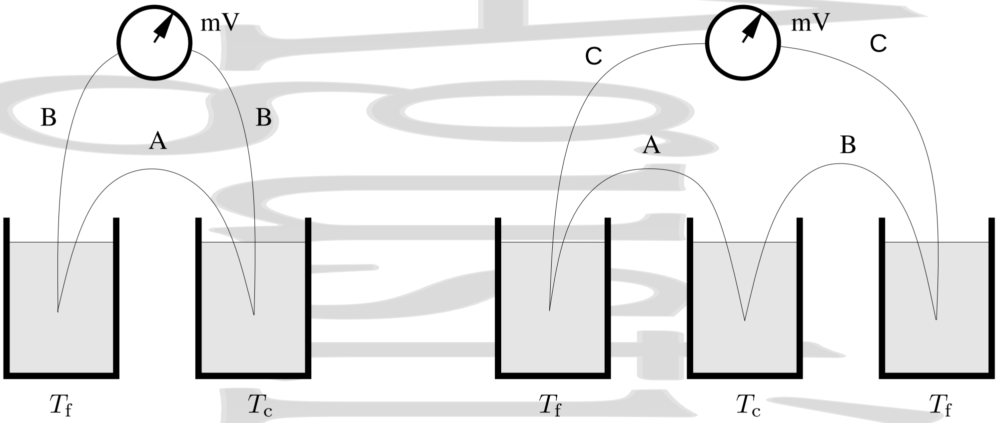


Figura 2–7: Pares termoeléctricos. Los hilos del termopar se colocan con las soldaduras en la referencia fría a T_{f} y en el lugar donde queremos medir la temperatura T_{c}.

resistencia se tiene una intensidad $I = \Delta V_{\mathrm{tm}}/R_{\mathrm{tm}}$. La misma intensidad se obtiene midiendo la diferencia de potencial ΔV_{rp} en bornes de la resistencia de precisión conocida R_{rp}, pero ahora en la forma $I = \Delta V_{\mathrm{rp}}/R_{\mathrm{rp}}$. Combinando ambas ecuaciones se tiene que la resistencia medida por el termómetro es

$$R_{\mathrm{tm}} = R_{\mathrm{rp}} \frac{\Delta V_{\mathrm{tm}}}{\Delta V_{\mathrm{rp}}} \tag{2–13}$$

En la práctica se utiliza una fuente de intensidad constante y bien conocida en vez del sistema clásico.

2.4.2. Pares termoeléctricos

Los *pares termoeléctricos*, conocidos también como *termopares*, constan de dos conductores metálicos A y B de distinta naturaleza, unidos por los extremos, cuyas soldaduras se mantienen a temperaturas distintas T_{f} y T_{c} (temperaturas fría y caliente, o mejor, temperaturas de referencia y de medida) como se muestra en la figura 2–7. En estas condiciones, aparece entre sus extremos una fuerza electromotriz termoeléctrica (Efecto Seebeck) que puede medirse cortando uno de los conductores y conectando un milivoltímetro.

Esta fuerza electromotriz inducida depende de la naturaleza de los conductores y de la diferencia de temperatura entre ambas soldaduras. En la práctica se acostumbra a mantener la soldadura fría en un vaso con hielo fundente y la caliente en el sistema cuya temperatura se quiere medir. Por esto es habitual que las tablas de termopares estén calibradas en grados Celsius, con referencia de temperatura cero en el punto de fusión del hielo.

Esta fuerza electromotriz no se modifica si se intercala un tercer conductor D en el circuito siempre que las soldaduras DA y BD estén a la misma temperatura, en la forma que se muestra en la figura 2–7. En realidad esto es lo que ocurre cuando se conecta el termopar a un par de cables de cobre, que no afecta a la medida si las dos uniones con el cobre están a la misma temperatura.

La fuerza electromotriz de un termopar puede representarse en la forma:

$$E = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots \tag{2–14}$$

donde T es la diferencia de temperatura entre las soldaduras de medida y de referencia. Cuando se tiene el caso habitual de que la soldadura de referencia está a $0^\circ\mathrm{C}$ esta temperatura da directamente la temperatura en la soldadura de medida en grados centígrados.

Normalmente, cuando no se quiere aplicar la función a rangos excesivamente grandes, la forma cuadrática es suficiente. Las constantes a, b y c son distintas para cada termopar y dependen fundamentalmente de su composición exacta y muy ligeramente de su historia. Sus valores se determinan (calibrado del termopar) a partir de un número

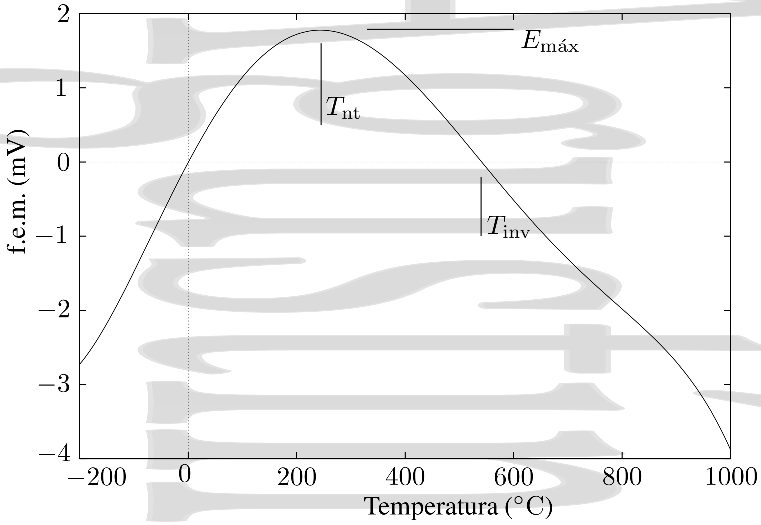


Figura 2–8: Variación de la fuerza electromotriz inducida en un termopar con la temperatura. En la figura se muestra como ejemplo el caso de un termopar cobre-hierro.

suficiente de puntos fijos (tantos como constantes independientes tiene la ecuación) escogidos cubriendo el rango de uso del termopar. Por ejemplo, para el termopar Pt/Pt-Rh (platino/platino-rodio) se utilizan los puntos de solidificación del antimonio, la plata y el oro. Dependiendo del rango de temperaturas en el que se quiere trabajar y de la sensibilidad requerida, se utiliza uno u otro termopar, como se muestra en la tabla 2–3. Los termopares más utilizados son de los

Tabla 2–3: Algunos de los tipos de termopares más habituales con su composición y rangos de uso

B	Platino 30 % Rodio (+) Platino 6 % Rodio (-)	600 . . . 1700°C
E	Cromel (NiCr) (+) Constantan (-)	−40 . . . 800°C
J	Hierro (+) Constantan (-)	−40 . . . 750°C
K	Cromel (NiCr) (+) Alumel (Ni) (-)	−40 . . . 1200°C
R	Platino 13 % Rodio (+) Platino (-)	0 . . . 1600°C
S	Platino 10 % Rodio (+) Platino (-)	0 . . . 1600°C
T	Cobre (+) Constantan (-)	−200 . . . 350°C

tipos "K" y "J". Aunque los de tipo "S" y "R" son adecuados para temperaturas elevadas, (fusión metal, vidrio, etc...) se utilizan menos ya que su coste es muy alto al contener platino.

Los termopares del tipo "E" pueden utilizarse en vacío o en atmósferas inertes. Los termopares de tipo "T" tienen una alta resistencia a la corrosión, por lo que se usan en ambientes húmedos para temperaturas bajas o medias.

Cuando el termopar esta instalado lejos del instrumento, es necesario utilizar para su conexión un cable denominado de compensación. Éste es un cable con propiedades eléctricas similares a las del termopar. Su conexión entre el termopar y el instrumento debe ser perfecta, evitando cuidadosamente las uniones entre distintos metales y hacer pasar el cable por zonas de alta temperatura. En caso contrario pueden aparecer errores en la medida de la fuerza electromotriz.

Analicemos ahora como es la variación de la fuerza electromotriz con la temperatura. Una variación típica se presenta en la figura 2–8 para un termopar cobre-hierro. Se denomina *temperatura neutra* T_{nt} a la temperatura a

la que la f.e.m. del termopar alcanza su valor máximo $E_{\text{máx}}$. Se denomina *temperatura de inversión* T_{inv} a la temperatura a la que la f.e.m. cambia de signo. Por ejemplo, para el termopar cobre-hierro de la figura, la temperatura neutra es $T_{\text{nt}} = 275°\text{C}$ y la temperatura de inversión $T_{\text{inv}} = 550°\text{C}$.

Las ventajas de los termopares son fundamentalmente su pequeña capacidad calorífica, el hecho de que no necesiten fuente de alimentación y el que puedan servir de forma sencilla como instrumentos diferenciales.

Capítulo 3

Dilatación. Sistemas termodinámicos.

Índice del capítulo

3.1. Dilatación lineal y de superficie en sólidos. **21**
3.1.1. El fenómeno de la dilatación. 21
3.1.2. Coeficientes de dilatación lineal y de superficie. 22
3.1.3. Anomalías y residuos de dilatación. 24
3.2. Dilatación de volumen en sólidos, líquidos y gases. **25**
3.2.1. Sólidos 25
3.2.2. Líquidos y gases 26
3.2.3. Efecto de la dilatación en las medidas 27
3.3. Relaciones entre las derivadas parciales. **28**
3.4. Coeficientes de dilatación, compresibilidad y piezotérmico. Ecuación de estado en forma diferencial. **29**
3.5. Ecuación de estado de sólidos y líquidos. **30**
3.6. Otros sistemas simples usuales en termodinámica. **31**
3.6.1. Hilo tenso. 31
3.6.2. Tensión superficial. 31

3.1. Dilatación lineal y de superficie en sólidos.

3.1.1. El fenómeno de la dilatación.

Salvo en algunos casos más bien excepcionales, los sólidos aumentan de volumen al ser calentados. Cuando esta variación de volumen no es excesivamente grande, tiene lugar de una forma aproximadamente lineal. Existen algunas excepciones a esta norma, como algunos cauchos y ciertos plásticos especiales, que se encogen al ser calentados, o los materiales no lineales que presentan un comportamiento más complejo que el lineal ante una variación de temperatura. Este fenómeno es muy frecuente en nuestro entorno, pero como la dilatación es relativamente pequeña, para observarla con comodidad es necesario amplificarlo.

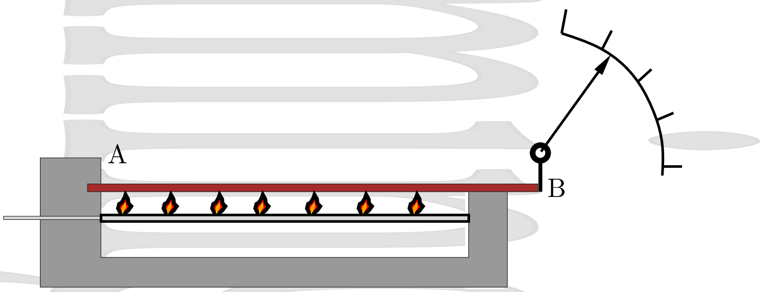


Figura 3–1: Observación de la dilatación de una lámina calentada. Para observar el fenómeno es necesario amplificarlo, ya que la variación de las dimensiones de la lámina son pequeñas.

Al calentar la lámina metálica AB, cuyo extremo A está fijo y el B se apoya sobre la guía de la aguja, ésta se desplaza en el cuadrante. Un valor típico de esta dilatación es de 0,6 mm para una lámina de hierro de 0,5 m al ser calentada desde 0°C hasta 100°C.

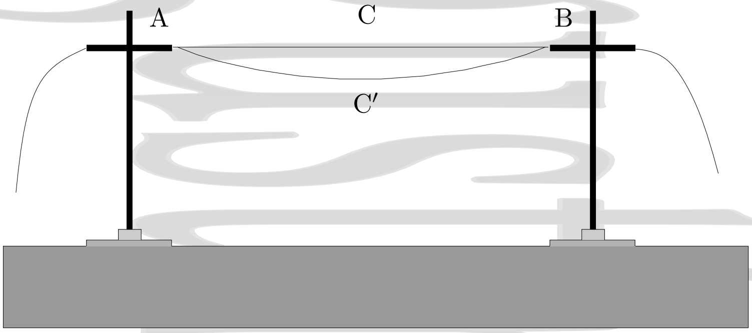


Figura 3–2: Dilatación de un hilo conductor. Aunque la variación de la longitud del hilo por dilatación es pequeña, cuando éste es largo, se puede observar la flecha producida al aumentar su longitud.

Otro ejemplo de dilatación térmica se tiene cuando se hace pasar una corriente de alta intensidad por el hilo metálico AB que originalmente está horizontal. Por efecto Joule, la corriente eleva progresivamente la temperatura del conductor, curvándose éste y quedando en la posición estable C′ cuando el calor desprendido por segundo equilibra el calentamiento producido por la corriente. En este caso se ve fácilmente cómo se ha alargado el hilo, ya que la flecha que aparece es relativamente grande. Cuando se disminuye la corriente, el hilo se enfría, y al suprimirla, vuelve a su posición inicial.

Otro ejemplo de la aparición de fenómenos de dilatación térmica lo tenemos en una lámina de vidrio que puede romperse cuando se calienta sin precauciones o, cuando después de calentada sin romperse, se enfría bruscamente introduciéndola en agua fría. Esto es debido a que el vidrio, que es un mal conductor del calor, sufre dilataciones o contracciones internas irregulares, produciéndose tensiones entre distintas partes del vidrio que se han dilatado o contraído de forma distinta, que llegan a romperla. Un tubo de cuarzo se rompe con más dificultad, ya que el volumen del cuarzo varía mucho menos con la temperatura que el del vidrio normal.

3.1.2. Coeficientes de dilatación lineal y de superficie.

Nos interesa caracterizar el comportamiento de un material frente a la dilatación térmica, de una forma que sea independiente de las dimensiones del material. Para ello se define el *coeficiente de dilatación lineal promedio* en la forma:

$$\overline{\alpha}_l = \frac{1}{\Delta T}\frac{l - l_0}{l_0} \tag{3–1}$$

donde l_0 es la longitud del material a la temperatura inicial y l su longitud a la temperatura final, mientras que ΔT es la variación de temperatura producida. Este coeficiente representa la variación relativa de longitud que se produce cuando la temperatura cambia en una unidad. Despejando la nueva longitud l de esta expresión, se obtiene:

$$l = l_0(1 + \overline{\alpha}_l \Delta T) \tag{3–2}$$

Para la barra de hierro de 50 cm que poníamos como ejemplo en la página 22, que aumenta su longitud en 0,6 mm al producirse un aumento de temperatura de 100°C tendríamos $\overline{\alpha}_l = \frac{1}{100} \cdot \frac{0{,}6}{500} = 12 \cdot 10^{-6}$ grados^{-1}.

La definición anterior tiene sentido cuando el coeficiente de dilatación lineal apenas depende de la temperatura en el rango de temperaturas considerado. Cuando éste depende de la temperatura, es necesario utilizar un *coeficiente de dilatación lineal* a una temperatura T, definido en la forma:

$$\alpha_l = \frac{1}{l}\frac{dl}{dT} \tag{3–3}$$

Tabla 3–1: Coeficientes de dilatación lineal α_l para diversos materiales. Todos ellos se dan en unidades de $^\circ\mathrm{C}^{-1}$.

Material	Coeficiente	Material	Coeficiente
Aluminio	$24 \cdot 10^{-6}$	Vidrio normal	$8 - 9 \cdot 10^{-6}$
Hierro	$12 \cdot 10^{-6}$	Vidrio pyrex	$4 \cdot 10^{-6}$
Platino	$9 \cdot 10^{-6}$	Cuarzo fundido	$0{,}59 \cdot 10^{-6}$
Cobre	$17 \cdot 10^{-6}$	Celuloide	$110 \cdot 10^{-6}$
Níquel	$13 \cdot 10^{-6}$	Porcelana	$3 \cdot 10^{-6}$
Bronce	$19 \cdot 10^{-6}$	Alúmina	$6{,}2 \cdot 10^{-6}$
Acero	$13 - 16 \cdot 10^{-6}$	Diamante	$0{,}9 \cdot 10^{-6}$
Oro	$14 \cdot 10^{-6}$		
Plata	$18 \cdot 10^{-6}$		
Tungsteno	$4{,}3 \cdot 10^{-6}$		
Plomo	$29 \cdot 10^{-6}$		
Zinc	$25 \cdot 10^{-6}$		

En la tabla 3–1 se presentan una serie de coeficientes de dilatación para diversos materiales. Si definimos la magnitud $\epsilon_{\text{térmica}}$ como la *deformación unitaria térmica*:

$$\bar{\epsilon}_{\text{térmica}} = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

se cumple la relación:

$$\bar{\epsilon}_{\text{térmica}} = \alpha_l \Delta T \qquad \text{y} \qquad l = l_0(1 + \bar{\epsilon}_{\text{térmica}}) \tag{3–4}$$

De forma análoga, es posible definir unos *coeficientes de dilatación de superficie* en la forma:

$$\alpha_S = \frac{1}{S}\frac{dS}{dT} \quad \text{y} \quad \overline{\alpha}_S = \frac{1}{S}\frac{\Delta S}{\Delta T} \tag{3–5}$$

cumpliéndose:

$$S = S_0(1 + \overline{\alpha}_S \Delta T) \tag{3–6}$$

Si consideramos una cara de un sólido de lados a y b, su superficie será $S = a\,b$. Para pequeñas variaciones de las dimensiones, tendremos:

$$\ln S = \ln a + \ln b \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} = \epsilon_a + \epsilon_b$$

Si el sólido es isótropo, se tiene que $\epsilon_a = \epsilon_b$, quedando:

$$\overline{\alpha}_S \Delta T = \frac{\Delta S}{S} = 2\epsilon = 2\overline{\alpha}_l \Delta T \quad \Rightarrow \quad \overline{\alpha}_S = 2\overline{\alpha}_l \tag{3–7}$$

relación entre los coeficientes de dilatación lineal y de superficie.

Los coeficientes de dilatación varían con la temperatura. En las proximidades de las temperaturas ordinarias, se puede representar esta variación en una primera aproximación en forma lineal

$$\alpha_l = a + bT \tag{3–8}$$

donde a y b dependen del material y, para un mejor ajuste, del rango de temperaturas considerado, aunque ya de forma más débil. Por ejemplo, para el hierro, $a = 12 \cdot 10^{-6}$ grados^{-1} y $b = 5 \cdot 10^{-9}$ grados^{-2} con T medida en grados centígrados, con lo que para que se produzca una variación de 10^{-6} en el coeficiente de dilatación lineal del hierro, es necesaria una variación de temperatura de 200 grados.

Para las aleaciones, el coeficiente de dilatación depende de la composición de la misma. Esto permite "fabricar" materiales a medida para aplicaciones en las que es necesario tener unos determinados coeficientes de dilatación. Esta variación no necesariamente es una variación suave entre los valores correspondientes a los dos componentes de la

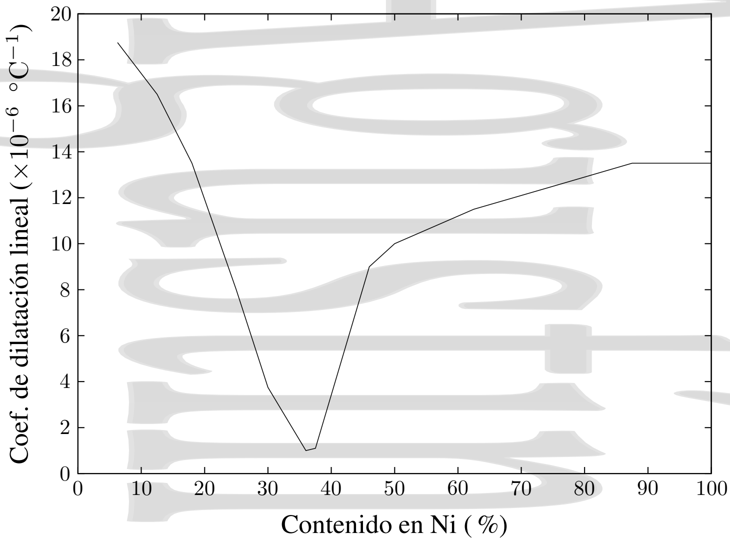


Figura 3–3: Coeficientes de dilatación de un acero al níquel. En este caso, la variación del coeficiente de dilatación, lejos de ser sencilla, presenta unas características muy especiales, en particular, para una concentración determinada (36 % de Ni), este coeficiente de dilatación alcanza un valor especialmente bajo, del orden de 10^{-6} °C^{-1}.

aleación. En particular, para los aceros al níquel, esta variación es muy notable, como se observa en la figura 3–3. En especial, para un proporción de un 36 % de níquel, el coeficiente de dilatación lineal presenta un mínimo muy marcado con un valor del orden de 10^{-6} grados^{-1}. Esta proporción corresponde a un material denominado INVAR que se utiliza entre otras cosas en instrumentación óptica de alta precisión. Cuando la proporción de níquel es de un 46 %, se tiene un coeficiente de dilatación lineal idéntico al del platino, llamándose a este material platinita.

Algunos comportamientos diferentes son los que presenta el caucho estirado, que se encoge al calentar (coeficiente de dilatación térmica negativo), o los cuerpos anisótropos, como la madera o el hormigón, cuyas propiedades dependen de la orientación.

3.1.3. Anomalías y residuos de dilatación.

No siempre el proceso de dilatación tiene lugar de una forma tan sencilla como se ha visto hasta ahora. Volvamos a considerar el caso de la catenaria conductora de corriente, pero ahora estudiaremos que ocurre cuando el hilo es de acero en vez de, por ejemplo, ser de la aleación de níquel-cromo utilizada habitualmente en calefactores (llamada nicrom).

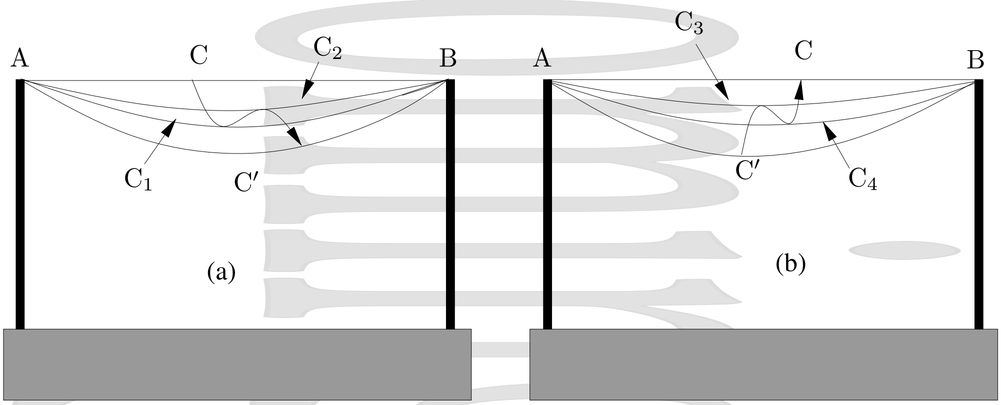


Figura 3–4: Calentamiento (a) y enfriamiento (b) de un hilo de acero por el que circula una corriente eléctrica. El paso por distintas transiciones de fase del material puede dar lugar a comportamientos anómalos.

Al calentar el hilo de ACB a $\mathrm{AC_1B}$, éste toma un color rojo oscuro, manteniéndose un rato en esta situación. Después, sube hasta $\mathrm{AC_2B}$, manteniéndose ahí un rato, y finalmente pasa a $\mathrm{AC'B}$, donde ya se mantiene, como se muestra en la figura 3–4 (a). ¿Cuál es la causa de esto? Ésta no es ni más ni menos que el paso por una transición de fase del acero a 700°C. Así, al pasar de $\mathrm{AC_1B}$ a $\mathrm{AC_2B}$, la cementita (Fe_3C, carburo de hierro) se descompone con absorción de calor, enfriándose el hilo y, por tanto encogiéndose. El calentamiento posterior es el que lleva al hilo hasta $\mathrm{AC'B}$.

Este efecto se observa también al enfriar el hilo, donde de nuevo hay tres etapas que se muestran en la figura 3–4 (b). Primeramente, el hilo sube de $\mathrm{AC'B}$ a $\mathrm{AC_3B}$, donde tiene un color rojo oscuro y se mantiene un rato. Después, el hilo baja de $\mathrm{AC_3B}$ a $\mathrm{AC_4B}$, donde se vuelve incandescente (a éste fenómeno se le llama recalescencia), y al final, recupera definitivamente la situación original ABC. En el paso de $\mathrm{AC_3B}$ a $\mathrm{AC_4B}$, el material ha desprendido calor, al pasar por la transición de fase, produciéndose la recalescencia.

Otro problema que surge para un estudio preciso de las dilataciones en sólidos es que hay un cierto retardo (histéresis) en la recuperación por parte del sólido de sus dimensiones originales, aunque ya se haya alcanzado la temperatura original.

3.2. Dilatación de volumen en sólidos, líquidos y gases.

Tanto para sólidos como para líquidos y gases, se define el *coeficiente de dilatación cúbica*[†] *promedio* en la forma:

$$\overline{\alpha}_V = \frac{1}{\Delta T}\frac{\Delta V}{V_0} \tag{3–9}$$

De esta expresión, se puede escribir el nuevo volumen en la forma:

$$V = V_0(1 + \overline{\alpha}_V \Delta T) \tag{3–10}$$

y definir una *deformación unitaria de volumendeformación unitaria térmica!de volumen* de origen térmico, o dilatación cúbica unitaria térmica, en la forma:

$$\theta_{\text{térmica}} = \frac{\Delta V}{V_0} = \overline{\alpha}_V \Delta T \qquad \Rightarrow \qquad V = V_0(1 + \theta_{\text{térmica}}) \tag{3–11}$$

Cuando el coeficiente de dilatación de volumen depende de la temperatura, es necesario utilizar el coeficiente de dilatación de volumen a una temperatura determinada. En este caso, la definición anterior debe aplicarse a una variación infinitesimal de la temperatura, quedando el *coeficiente de dilatación cúbica* en la forma:

$$\alpha_V = \frac{1}{V}\frac{dV}{dT} \tag{3–12}$$

Esta definición depende de como se realice el proceso. Si éste tiene lugar a presión constante, el coeficiente de dilatación cúbica que se obtiene es el coeficiente a presión constante que se verá más adelante.

3.2.1. Sólidos

Para un sólido isótropo, es decir, para un sólido que tiene las mismas propiedades en todas las direcciones, la dilatación tiene lugar con mantenimiento de la forma. Consideremos el siguiente sistema y observemos cual es su comportamiento experimental: una esfera de cobre que a temperatura ambiente pasa ajustada, pero libremente por un anillo de cobre. Si la esfera se calienta sola, no pasa a través del anillo, que se mantiene a la temperatura inicial, pero si se calientan ambos a la par, la esfera pasa a través del anillo como hacía antes de calentar. Así, llegamos a la conclusión de que un sólido hueco se dilata de la misma manera que un sólido lleno del mismo volumen y de la misma

[†] Evidentemente, no tiene sentido alguno hablar de dilatación lineal o de superficie ni en líquidos ni en gases.

naturaleza. Esto puede parecer chocante con el método utilizado habitualmente en los talleres para aflojar piezas que se han encajado, que es calentar. Sin embargo, no hay contradicción alguna, ya que es la pieza exterior la que se calienta en primer lugar y por tanto se dilata antes que la pieza interior.

Para obtener la relación entre la dilatación cúbica y la lineal para un sólido, consideraremos un elemento prismático de lados a, b y c. Su volumen es $V = abc$ y tras tomar logaritmos neperianos e incrementos se tiene:

$$\ln V = \ln a + \ln b + \ln c \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta c}{c}$$

Cada uno de los cocientes es la deformación unitaria en cada una de las direcciones, y $\Delta V/V$ la deformación volumétrica, por lo que queda:

$$\theta = \frac{\Delta V}{V} = \epsilon_a + \epsilon_b + \epsilon_c \qquad (3\text{–}13)$$

Si el sólido es isótropo se tiene que $\epsilon_a = \epsilon_b = \epsilon_c \equiv \epsilon$, por lo que se obtiene la relación entre los coeficientes de dilatación de volumen y lineal para un material isótropo:

$$\frac{\Delta V}{V} = 3\epsilon = \alpha_V \Delta T = 3\alpha_l \Delta T \quad \Rightarrow \quad \alpha_V = 3\alpha_l \qquad (3\text{–}14)$$

3.2.2. Líquidos y gases

En los líquidos y gases solamente tienen sentido las definiciones que afectan al volumen, y debe tenerse un especial cuidado con la dilatación del recipiente que lo contiene.

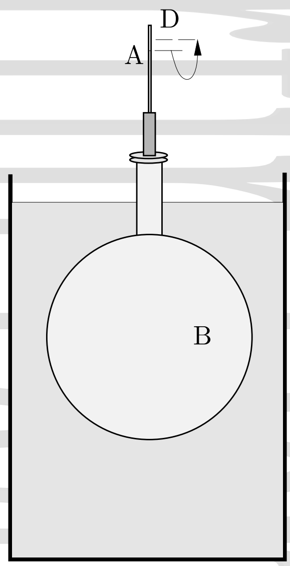


Figura 3–5: Dilatación de un matraz de vidrio. El efecto del calentamiento del vidrio en primer lugar puede dar lugar a una inicial bajada del nivel de líquido en el tubo.

Por ejemplo, al introducir en agua caliente un matraz B lleno de líquido y cerrado por un agujero por donde va un tubo fino de vidrio, se observa una disminución inicial del nivel del líquido, seguida de una subida posterior y de una estabilización final por encima del nivel inicial.

La contracción aparente inicial es debida a la dilatación del matraz, que es lo primero que se calienta, antes que el líquido. La dilatación posterior del líquido, que en magnitud es mayor que la del matraz, hace que el líquido alcance finalmente un nivel mayor que el inicial, pasando éste de A a D.

Tabla 3–2: Coeficientes de dilatación de volumen α_V de diversos líquidos ($°C^{-1}$).

Etanol	$1{,}10 \cdot 10^{-3}$	Metanol	$1{,}22 \cdot 10^{-3}$
Benceno	$1{,}24 \cdot 10^{-3}$	Éter	$1{,}63 \cdot 10^{-3}$
Glicerina	$0{,}53 \cdot 10^{-3}$	Mercurio	$0{,}182 \cdot 10^{-3}$
Aceite de oliva	$0{,}72 \cdot 10^{-3}$	Parafina	$0{,}9 \cdot 10^{-3}$
Agua $(10-20°C)$	$0{,}15 \cdot 10^{-3}$	Agua $(80-100°C)$	$0{,}7 \cdot 10^{-3}$

3.2.3. Efecto de la dilatación en las medidas

Como consecuencia de esto, debe tenerse en cuenta que, cuando se quiere medir con precisión la presión con un manómetro de mercurio (Figura 3–5) a una temperatura muy distinta de la temperatura ambiente, es necesario tener en cuenta la dilatación del mercurio, aunque ésta sea débil, ya que la densidad ya no es la densidad a la temperatura de referencia. En cualquiera de los casos, la presión vendría dada por

$$p = \rho g h = \rho_0 g h_0$$

donde el subíndice 0 se aplica a la densidad a una temperatura de referencia y a la altura que marcaría el barómetro a esa misma temperatura. La relación entre las densidades viene dada por

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{V_0(1+\alpha_V \Delta T)} = \frac{\rho_0}{1+\alpha_V \Delta T}$$

y por tanto, si la dilatación del vidrio es despreciable comparada con la del mercurio, la altura h_0 que la columna de mercurio tendría a $0°C$ sería, en función de la altura h de la columna de mercurio a la otra temperatura:

$$h_0 = \frac{h}{1+\alpha_V \Delta T} \tag{3–15}$$

donde α_V es el coeficiente de dilatación cúbica del mercurio.

Una cosa análoga habría que hacer con una regla metálica cuando se mide la longitud de un elemento con una regla que se encuentra a una temperatura distinta de la temperatura de calibración. En este caso, la relación entre la longitud

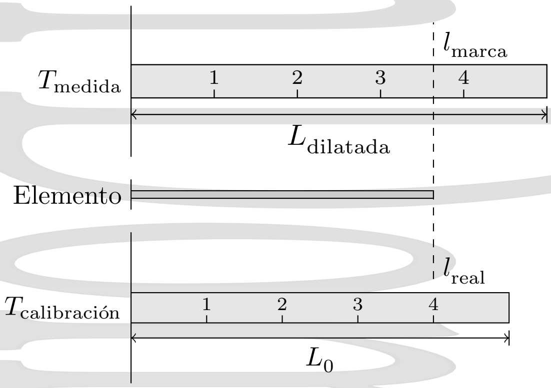


Figura 3–6: Efecto de la temperatura de la regla en la medida de la longitud de un elemento.

real l_{real} y la que marca la regla dilatada l_{marca} viene dada por:

$$l_{real} = l_{marca}(1+\alpha_l \Delta T) \tag{3–16}$$

donde α_l es el coeficiente de dilatación lineal del material de que está hecha la regla. Esto es así ya que lo que marca la regla dilatada es en realidad la longitud que tendría si no estuviera dilatada. Los valores típicos del coeficiente de dilatación de volumen son, para los sólidos de unos 10^{-5} grados^{-1} mientras que para los líquidos suelen ser mayores, como se puede ver en la tabla 3–2.

3.3. Relaciones entre las derivadas parciales.

La ecuación de estado, $f(x, y, z) = 0$ es una función implícita de tres variables, de las cuales solamente dos son independientes. Una variación infinitesimal de cada una de estas variables puede expresarse en función de las otras dos en la forma:

$$x = f(y,z) \quad \Rightarrow \quad dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \tag{3–17a}$$

$$y = f(x,z) \quad \Rightarrow \quad dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \tag{3–17b}$$

$$z = f(x,y) \quad \Rightarrow \quad dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \tag{3–17c}$$

Llevando la expresión para dy a la ecuación 3–17a, se tiene:

$$\left[1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right] dx = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] dz$$

Esta relación debe cumplirse cualesquiera que sean los valores de dx y dz y por lo tanto, sus coeficientes deben ser cero. Así, se tiene:

$$1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right]^{-1} \tag{3–18}$$

conocida como la *regla inversa*.

Del segundo término de la igualdad, se tiene:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0$$

Multiplicando todo por $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ se obtiene:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \underbrace{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}_{=1} = 0$$

Como el segundo sumando es uno por la regla de los inversos, queda finalmente:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \tag{3–19}$$

que se conoce como *regla cíclica, de reciprocidad o del* -1.

Si en concreto, tenemos un sistema definido por unas variables termodinámicas p, V, T, relacionadas por la ecuación de estado $f(p, V, T) = 0$, se tiene:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T^{-1} \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p^{-1} \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{-1} \tag{3–20}$$

y también:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1 \tag{3–21}$$

Obsérvese que entre las seis derivadas parciales hay cuatro relaciones y que, por tanto, sólo dos de las derivadas son independientes.

Otra relación importante es la siguiente. Partimos de la expresión:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

y dividimos por la diferencial de un cuarta variable ω relacionada con las otras dos:

$$\frac{dx}{d\omega} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \frac{dy}{d\omega} + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \frac{dz}{d\omega}$$

Escogiendo el camino de derivación de modo que la variable z permanezca constante, se tiene:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \omega}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial \omega}\right)_z$$

que, pasando $\left(\frac{\partial y}{\partial \omega}\right)_z$ al otro miembro, queda:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial \omega}\right)_z \left(\frac{\partial \omega}{\partial y}\right)_z \tag{3–22}$$

conocida como *regla de la cadena*.

3.4. Coeficientes de dilatación, compresibilidad y piezotérmico. Ecuación de estado en forma diferencial.

Consideremos ahora un sistema determinado por las variables p, V y T, con la correspondiente ecuación de estado $f(p, V, T) = 0$. Podemos expresar la diferencia de volumen entre dos estados de equilibrio infinitamente próximos en la forma:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V dT$$

Dividiendo ambos miembros por V queda:

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V dT$$

Los coeficientes de dp y dT tienen un interés especial. Así, se definen éstos en la siguiente manera:

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \qquad [\text{Pa}^{-1}] \tag{3–23}$$

es el *coeficiente de compresibilidad isotermo*. Representa la disminución relativa del volumen de un cuerpo cuando se aumenta en una unidad la presión sobre el mismo en un proceso a temperatura constante. Sus unidades son en el sistema internacional de $[\text{Pa}]^{-1}$.

$$\alpha_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad [\text{K}^{-1}] \tag{3–24}$$

es el *coeficiente de dilatación cúbica a presión constante*. Representa el aumento relativo del volumen de un cuerpo al aumentar en una unidad su temperatura a presión constante y se mide en K^{-1}. Por analogía se define:

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \qquad [\text{K}^{-1}] \tag{3–25}$$

coeficiente piezotérmico a volumen constante. Representa la variación relativa de la presión de un cuerpo cuando se aumenta en la unidad su temperatura a volumen constante.

Si recordamos la expresión de la regla cíclica en función de las variables p, V y T que daba la ecuación 3–21 y multiplicamos adecuadamente por V/V y p/p, se tiene:

$$V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \frac{1}{p} = -1$$

que, recordando las definiciones de los coeficientes, queda como:

$$-\frac{1}{\kappa}\alpha_V \frac{1}{\beta}\frac{1}{p} = -1 \quad \Rightarrow \quad \alpha_V = p\kappa\beta \tag{3–26}$$

relación que permite determinar β una vez conocidas α_V y κ que son más fáciles de medir experimentalmente.

Si escribimos dV/V en función de los coeficientes recién definidos, se tiene:

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT = \alpha_V dT - \kappa dp = \frac{dV}{V} = \frac{dv}{v} = \frac{dv_n}{v_n}. \tag{3–27}$$

En función de la densidad, el volumen específico es $v = V/m = 1/\rho$. Teniendo esto en cuenta, se tiene que:

$$\frac{dV}{V} = \frac{dv}{v} = \frac{dv_n}{v_n} = \frac{1}{v}\frac{-1}{\rho^2}d\rho = -\frac{d\rho}{\rho} \quad \text{ya que} \quad \rho v = 1$$

y por tanto la ecuación anterior se puede escribir en función de la densidad en la forma:

$$\frac{d\rho}{\rho} = \kappa dp - \alpha_V dT \tag{3–28}$$

Estas ecuaciones permiten calcular las variaciones de volumen específico o de densidad que tienen lugar cuando una sustancia experimenta variaciones infinitesimales de p y T.

3.5. Ecuación de estado de sólidos y líquidos.

Integrando la ecuación 3–27, se obtiene:

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_V dT - \int_{p_1}^{p_2} \kappa dp$$

Si en el intervalo considerado α_V y κ son aproximadamente constantes, se tiene:

$$\ln\frac{V_2}{V_1} = \alpha_V(T_2 - T_1) - \kappa(p_2 - p_1) \quad \Rightarrow \quad \frac{V_2}{V_1} = e^{[\alpha_V(T_2-T_1)-\kappa(p_2-p_1)]}$$

Continuemos con más aproximaciones. Si $[\alpha_V(T_2 - T_1) - \kappa(p_2 - p_1)] \ll 1$, o lo que es lo mismo, se cumple que $\ln V_2/V_1 \ll 1$ o $V_2 \simeq V_1$, se puede desarrollar en serie la exponencial ($e^x \simeq 1 + x + x^2/2! + x^3/3! + \ldots$), quedando, en primera aproximación:

$$\frac{V_2}{V_1} \simeq 1 + \alpha_V(T_2 - T_1) - \kappa(p_2 - p_1) \tag{3–29}$$

que es una aproximación razonable para sólidos y líquidos. En éstos, el volumen cambia muy poco por efecto de presión o temperatura, es decir, $V_2 \simeq V_1$.

3.6. Otros sistemas simples usuales en termodinámica.

3.6.1. Hilo tenso.

En el caso del hilo tenso, el proceso tiene lugar usualmente a una presión constante, la presión atmosférica. Las variables termodinámicas necesarias para una descripción completa del sistema ya no son presión, volumen y temperatura, sino las siguientes:

$\mathcal{F}$ Tensión del hilo, que en el sistema internacional de unidades se mide en N (y que es una fuerza, no confundir con la tensión que aparece en elasticidad).

L Longitud del hilo, que se mide en m.

T Temperatura del hilo, que se mide en grados.

Cuando el hilo está sometido a tensión, en el rango lineal se cumple la Ley de Hooke:

$$\mathcal{F} = cte(L - L_0) \tag{3–30}$$

donde L_0 es la longitud del hilo en reposo.

Si un hilo experimenta una variación infinitesimal desde un estado de equilibrio a otro muy próximo, la variación de su longitud es:

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathcal{F}} dT + \left(\frac{\partial L}{\partial \mathcal{F}}\right)_T d\mathcal{F}$$

que, tomando valores por unidad de longitud queda como:

$$\frac{dL}{L} = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathcal{F}} dT + \underbrace{\frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial \mathcal{F}}\right)_T S}_{1/E} \frac{d\mathcal{F}}{S} = \alpha_l dT + \frac{1}{SE} d\mathcal{F} \tag{3–31}$$

donde α_l es el coeficiente de dilatación lineal a tensión constante y

$$E = \frac{L}{S}\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L}\right)_T \tag{3–32}$$

es el *módulo de Young isotermo*. Experimentalmente, se ve que el módulo de Young isotermo depende muy poco de $\mathcal{F}$ y varía principalmente con T. Para un pequeño intervalo de temperaturas, se considera constante. Partiendo de la regla cíclica para un sistema pVT se obtiene la siguiente relación:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right)_L = -\underbrace{\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L}\right)_T}_{SE/L}\underbrace{\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathcal{F}}}_{L\alpha_l} = -\alpha_l SE = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right)_L \tag{3–33}$$

3.6.2. Tensión superficial.

El estudio de las láminas superficiales es una rama importante de la fisicoquímica. Ejemplos de láminas superficiales son los siguientes:

- La superficie superior de un líquido en equilibrio con su vapor.
- Una burbuja, o una lámina de jabón, tensa en un bastidor de alambre, formada por dos láminas superficiales con una pequeña cantidad de líquido entre las mismas.
- Una capa delgada de aceite en la superficie del agua.

Una lámina superficial es como una membrana tensa, y la parte de la lámina situada a un lado de una recta imaginaria tira de ésta con una fuerza igual y opuesta a la que se ejerce sobre dicha recta por la lámina del otro lado. A la fuerza

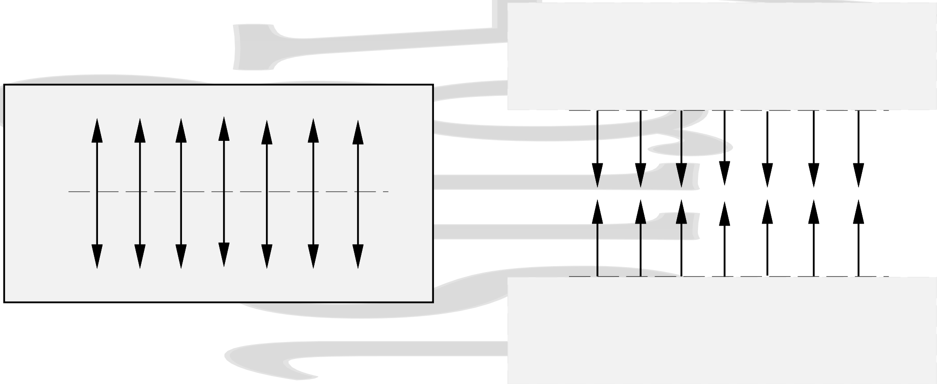


Figura 3–7: Tensión superficial en una lámina. A través de una línea como la de trazos que se muestra en la figura actúa una fuerza de tensión superficial entre el material a ambos lados de dicha línea, de magnitud σ por unidad de longitud.

que actúa perpendicularmente sobre esta recta por unidad de longitud se le llama *tensión superficial*. El sistema se describe termodinámicamente en función de las variables:

σ Tensión superficial, que se mide en N/m.

S Área de la superficie, que se mide en m^2.

T Temperatura en la escala de los gases ideales, que se mide en K.

No aparecen ni la presión p ni el volumen V, porque en general, p es constante y apenas hay variaciones de volumen. La ecuación de estado es del tipo $\sigma = \sigma(S, T)$ y una pequeña variación de superficie se puede expresar como:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_T d\sigma + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\sigma dT$$

que, por unidad de superficie queda:

$$\frac{dS}{S} = \frac{1}{S}\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_T d\sigma + \frac{1}{S}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\sigma dT = \frac{1}{S}\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_T d\sigma + \alpha_S dT = \frac{dS}{S} \tag{3–34}$$

Capítulo 4

Trabajo y calor: El primer principio de la Termodinámica

Índice del capítulo

4.1. Trabajo. **33**
- 4.1.1. Concepto de trabajo mecánico. 33
- 4.1.2. El trabajo mecánico en Termodinámica. 34
- 4.1.3. El trabajo cuasiestático en Termodinámica. 34
- 4.1.4. Convenio de signos del trabajo. 35
- 4.1.5. Trabajo por presión hidrostática. 36
- 4.1.6. Representación gráfica del trabajo hidrostático en un diagrama pV. 37
- 4.1.7. Cálculo del trabajo para un sistema de ecuación de estado $pV = nRT$ (gas ideal). 37
- 4.1.8. Trabajo por tensión superficial y tracción. 40

4.2. El primer principio de la Termodinámica. **41**
- 4.2.1. Introducción al concepto de calor. 41
- 4.2.2. Trabajo adiabático. Energía interna. 43
- 4.2.3. Formulación matemática del primer principio. 45
- 4.2.4. Calor y trabajo como formas de intercambio de energía. 45
- 4.2.5. Entalpía. 46

4.3. Calorimetría. **47**
- 4.3.1. Unidades caloríficas. 47
- 4.3.2. Capacidad calorífica. Calores específicos y molares 48
- 4.3.3. Capacidad calorífica de una transformación elemental. 49
- 4.3.4. Transformaciones politrópicas. Índice de politropía. 51
- 4.3.5. Foco térmico 52
- 4.3.6. Medida del calor. Calorímetros. 53

4.1. Trabajo.

4.1.1. Concepto de trabajo mecánico.

Se dice que una fuerza $\vec{F}$ realiza un *trabajo mecánico* sobre un cuerpo cuando el punto de aplicación de ésta experimenta un desplazamiento bajo la acción de dicha fuerza. La cantidad de trabajo es igual al producto de la fuerza que realiza el trabajo por la componente paralela a la fuerza del desplazamiento producido por la misma. En un desplazamiento infinitesimal $d\vec{r}$ realizado bajo la acción de dicha fuerza, el trabajo realizado por la fuerza sobre el cuerpo es

$$\delta W = \vec{F} d\vec{r}, \qquad (4\text{–}1)$$

siendo el trabajo total realizado sobre el cuerpo en un desplazamiento finito

$$W = \int \vec{F} d\vec{r} \qquad (4\text{–}2)$$

El trabajo es así la energía transferida al cuerpo por la acción de dicha fuerza. Obsérvese que para que haya un trabajo es necesario que haya una fuerza, que haya un desplazamiento producido por dicha fuerza y por tanto que éste tenga componente no nula en la dirección paralela a la fuerza que produce dicho desplazamiento.

4.1.2. El trabajo mecánico en Termodinámica.

Como se ha visto en los capítulos preliminares, cuando un sistema termodinámico se encuentra en equilibrio mecánico, térmico y químico y además el sistema no está interaccionando con el exterior, el sistema está en el equilibrio termodinámico.

Una vez alcanzado el equilibrio termodinámico, y siempre que el mundo exterior permanezca invariable, no tendrá lugar ningún movimiento y no se realizará ningún trabajo.

Al modificarse el sistema de fuerzas exteriores de forma que haya una fuerza finita externa no equilibrada, se rompe el equilibrio mecánico,

- Las fuerzas en el interior no son uniformes, produciéndose turbulencias, ondas, etc... El sistema en su conjunto puede incluso experimentar algún tipo de movimiento acelerado.
- Como consecuencia de las turbulencias y aceleraciones puede aparecer una distribución no uniforme de temperaturas y presiones y un gradiente de temperaturas entre el sistema y el exterior.
- Los rápidos cambios de presión y temperatura pueden incluso ocasionar reacciones químicas finitas.
- En suma, se tienen estados que no son estados de equilibrio.
- Si cesa la modificación del sistema de fuerzas exteriores, pasado un tiempo el sistema alcanza un nuevo estado de equilibrio con estas nuevas condiciones exteriores.

Si en este proceso los límites del sistema termodinámico se desplazan bajo la acción de la fuerza externa, se realiza un trabajo mecánico.

Así, el trabajo es la energía transferida entre el medio que le rodea y un sistema cuando sobre el sistema se ejerce una fuerza y se produce un desplazamiento bajo la acción de dicha fuerza.

Al igual que en Mecánica, para que haya un trabajo es necesario que haya una fuerza actuando sobre el sistema, que haya un desplazamiento del sistema a causa de la acción de dicha fuerza y que éste tenga componente no nula en la dirección de la fuerza.

Si la fuerza se ejerce entre el medio externo y el sistema termodinámico como conjunto, el trabajo se denomina *trabajo externo* (por ejemplo, cuando un gas se expande en los cilindros de un automóvil). Si por el contrario las fuerzas actúan entre distintas partes de un mismo sistema se tiene el *trabajo interno* (por ejemplo, interacciones moleculares).

Desde un punto de vista termodinámico no se considera el trabajo interno, tratándose sólo el trabajo que supone interacción entre un sistema y el medio exterior. Así, a menos que haya indicación en contra, cada vez que hablemos de trabajo, nos referiremos a trabajo externo.

4.1.3. El trabajo cuasiestático en Termodinámica.

Si imaginamos una situación ideal en la que las fuerzas cambian tan ligeramente que la fuerza no equilibrada es en todo momento infinitesimal, las variables termodinámicas del sistema tienen tiempo de adaptarse en cada instante a la nueva situación. Como ya hemos visto, en este caso se tienen *procesos cuasiestáticos*, que tienen lugar a través de una sucesión de estados de equilibrio en cada uno de los cuales es válida la ecuación de estado y están definidas las variables termodinámicas.

En un proceso cuasiestático genérico, en general el trabajo infinitesimal es de la forma

$$\delta W = Y dX \tag{4–3}$$

y el trabajo en el proceso cuasiestático finito completo

$$W = \int_{X_1}^{X_2} Y dX \tag{4–4}$$

donde X es una magnitud extensiva (desplazamiento generalizado) e Y una magnitud intensiva (fuerza generalizada). Si intervienen simultáneamente varios procesos cuasiestáticos se tiene, para el trabajo total

$$\delta W = Y_1 dX_1 + Y_2 dX_2 + \cdots = \sum_j Y_j dX_j \tag{4–5}$$

Como también hemos visto, un proceso cuasiestático puede representarse en un diagrama (*diagrama indicador*), el cual muestra cómo varían sus parámetros cuando el sistema pasa de un estado inicial a un estado final, aunque el proceso sea cuasiestático pero no sea reversible. Así un hilo podría ser estirado de forma cuasiestática más allá de la zona lineal entrando en la región de comportamiento plástico. Al representar el proceso en el diagrama indicador puede verse como el proceso no se retraza por el mismo camino. El rozamiento es la causa de la histéresis en procesos de este tipo.

4.1.4. Convenio de signos del trabajo.

En un proceso termodinámico podemos analizar la energía intercambiada a consecuencia de una acción mecánica entre el sistema termodinámico y el exterior desde dos puntos de vista,

- *Desde el sistema:* El intercambio es positivo cuando aumenta la energía del sistema. Observamos el trabajo realizado por el exterior sobre el sistema, W^{sobre}, que es positivo si aumenta la energía del sistema. Este punto de vista es más habitual en Física y Química, especialmente en los libros modernos.

- *Desde el exterior:* Cuando el sistema transfiere parte de su energía al exterior el intercambio es positivo. desde este punto de vista observamos el trabajo realizado por el sistema sobre el exterior, W^{por}, que es positivo si disminuye la energía del sistema. Este punto de vista es más habitual en ingeniería.

El denominado convenio de signos del trabajo se reduce a especificar a cuál de los dos (W^{sobre} o W^{por}) nos referimos cuando no lo explicitamos, cumpliéndose que $W^{\text{sobre}} = -W^{\text{por}}$. No es necesario hablar de convenio alguno si explicitamos claramente a cuál nos referimos.

En este texto, si no especificamos a cuál de los dos nos referimos, estamos implícitamente refiriéndonos al trabajo W^{sobre} realizado *sobre* el sistema[†] por el exterior, con los signos siguientes:

- El trabajo W^{sobre} realizado sobre el sistema es *positivo* siempre que como consecuencia de la interacción mecánica la energía del sistema aumente, es decir si se realiza un trabajo mecánico neto sobre el sistema. En estas condiciones el trabajo W^{por} realizado por el sistema es igual al anterior, pero de signo negativo.

- El trabajo W^{sobre} realizado sobre el sistema es *negativo* siempre que como consecuencia de la interacción mecánica la energía del sistema disminuya, es decir, cuando es el sistema el que realiza un trabajo mecánico neto sobre el exterior. En estas condiciones el trabajo W^{por} realizado por el sistema es igual al anterior, pero de signo positivo.

[†] Éste no es el único criterio para el trabajo que se considera por omisión, cuando no se ha declarado explícitamente como realizado por o sobre el sistema. De hecho el contrario también es ampliamente utilizado. La razón de estos distintos criterios estriba en el interés de quien lo utiliza. Por ejemplo en ingeniería, donde lo que interesa es obtener un trabajo mecánico de una máquina, se toma como trabajo por omisión el trabajo (W^{por}) producido por la máquina (el sistema), que es positivo cuando lo realiza el sistema, aunque este trabajo se realice a costa de una disminución en la energía interna del sistema. Por el contrario en Física y en Química es más habitual el criterio que utilizaremos aquí, según el cual se trabajo por omisión es el realizado sobre el sistema (W^{sobre}), de forma que éste es positivo si aumenta la energía interna del sistema (se realiza un trabajo neto sobre el sistema) y negativo si disminuye la energía interna del sistema (y por tanto es el sistema el que realiza un trabajo neto a costa de su energía).

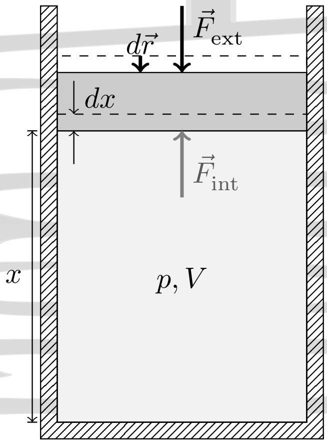


Figura 4–1: Gas a presión p encerrado en un cilindro provisto de un pistón móvil de sección S. En un estado de equilibrio la fuerza interna que ejerce el gas sobre el émbolo será $pS\vec{u}_x$.

4.1.5. Trabajo por presión hidrostática.

Se denomina *sistema hidrostático* a un sistema de masa constante que ejerce sobre su entorno una presión hidrostática uniforme (la misma en todos los puntos de su superficie), como por ejemplo ocurre con el gas encerrado en un cilindro provisto de un pistón sin rozamiento.

Cuando el sistema hidrostático se encuentra en un estado de equilibrio, su presión p y su temperatura T son uniformes y están definidas en todo el sistema. En un proceso cuasiestático en un sistema hidrostático, la presión p y la temperatura T del sistema en cada instante son uniformes y están definidas en todo el sistema, al tener lugar el proceso a lo largo de una sucesión de estados de equilibrio.

Consideremos el sistema de la figura 4–1. Si se produce un desplazamiento dx del pistón como consecuencia de la aplicación de la fuerza externa $\vec{F}_{\text{ext}}$ perpendicular al pistón, el trabajo mecánico realizado por la fuerza externa sobre el sistema es

$$\delta W^{\text{sobre}} = \vec{F}_{\text{ext}} d\vec{r} = -\left|\vec{F}_{\text{ext}}\right| dx$$

que para un proceso cuasiestático elemental (con $\vec{F}_{\text{ext}} = -\vec{F}_{\text{int}}$) queda como

$$\delta W^{\text{sobre}} = -\left|\vec{F}_{\text{int}}\right| dx = -pSdx = -pdV. \qquad [= -\delta W^{\text{por}}] \tag{4–6}$$

Para un proceso cuasiestático finito se tiene

$$\delta W^{\text{sobre}} = -pdV \qquad \Rightarrow \qquad W^{\text{sobre}} = -\int_{V_1}^{V_2} pdV \qquad [= -W^{\text{por}}] \tag{4–7}$$

Este resultado puede extenderse a procesos cuasiestáticos en cualquier sistema hidrostático pVT.

Caso de un sólido: Para un sólido la variación de volumen que se produce es pequeña frente al volumen original. En una etapa infinitesimal de esta variación de volumen se tiene (véase la sección 3.4),

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT = -\kappa V dp + \alpha_V V dT$$

que da, para el trabajo realizado sobre el sistema en un proceso finito

$$W^{\text{sobre}} = \int \delta W^{\text{sobre}} = -\int_{p_1}^{p_2} pdV = \int_{p_1}^{p_2} p\kappa V dp - \int_{T_1}^{T_2} p\alpha_V V dT.$$

Si el proceso es *isobaro* se tiene, considerando que $\Delta V \ll V$ y por tanto $V \simeq$ *cte*, y suponiendo que $\alpha_{_V}$ no depende apreciablemente de la temperatura en el intervalo de integración, que

$$W^{\text{sobre}} = -pV\alpha_{_V}(T_2 - T_1) \tag{4–8}$$

mientras que si el proceso es *isotermo*, considerando que κ no depende apreciablemente de la presión p en el intervalo de integración y tomando $V \simeq$ *cte* en el mismo, queda

$$W^{\text{sobre}} = \kappa V \left.\frac{p^2}{2}\right|_1^2 = \frac{1}{2}\kappa V(p_2^2 - p_1^2) \tag{4–9}$$

Caso general: En el caso general, con una ecuación de estado $p = p(V, T)$, se tiene

$$W_{12}^{\text{sobre}} = -\int_1^2 p(V,T)dV$$

y para realizar la integral es necesario especificar previamente el camino $T(V)$, es decir, cómo es la transformación

$$W_{12}^{\text{sobre}} = -\int_1^2 p(V,T)dV = -\int_1^2 p(V,T(V))dV \tag{4–10}$$

4.1.6. Representación gráfica del trabajo hidrostático en un diagrama pV.

En un diagrama pV el valor absoluto del trabajo en un proceso reversible elemental en el que a una presión p se produce un cambio de volumen dV es el área infinitesimal de base dV encerrada bajo la línea que describe el proceso en el diagrama (véase la figura 4–2), al que hay que añadir el signo correspondiente para obtener el valor ya conocido

$$\delta W_{12}^{\text{sobre}} = -pdV, \tag{4–6}$$

mientras que el valor absoluto del trabajo total es el área total encerrada bajo la línea que escribe el proceso entre los estados inicial y final.

$$W_{12}^{\text{sobre}} = -\int_1^2 pdV \tag{4–7}$$

En el caso de un ciclo reversible se puede descomponer el proceso en dos partes, una etapa de compresión y una etapa de expansión. Así se ve fácilmente (Fig. 4–3) que el valor absoluto del trabajo en un iclo reversible es el área comprendida dentro del ciclo en un diagrama pV. El signo del trabajo realizado sobre el sistema en un ciclo depende de si el trabajo predominante es el de compresión o el de expansión. Cuando el ciclo se recorre en sentido horario, predomina el trabajo de expansión, por lo que *el trabajo neto realizado sobre el sistema en el ciclo recorrido en el sentido horario es negativo*. Por el contrario, si el ciclo se recorre en sentido antihorario el trabajo predominante es el de compresión, por lo que *el trabajo neto realizado sobre el sistema en un ciclo recorrido en sentido antihorario es positivo.*

Esto se puede extender a un ciclo complejo como el de la figura 4–4, donde el trabajo neto se obtiene descomponiendo el ciclo complejo en una serie de ciclos simples obteniéndose el trabajo con su signo para cada ciclo, y sumándose todos (con sus signos) después.

4.1.7. Cálculo del trabajo para un sistema de ecuación de estado $pV = nRT$ (gas ideal).

Procesos cuasiestáticos típicos.

Proceso a volumen constante (isocoro o isostérico): En este caso el volumen V es constante, por lo que $dV = 0$ y por tanto,

$$W^{\text{sobre}} = -\int_{\text{i}}^{\text{f}} pdV = 0 \qquad [= -W^{\text{por}}] \tag{4–11}$$

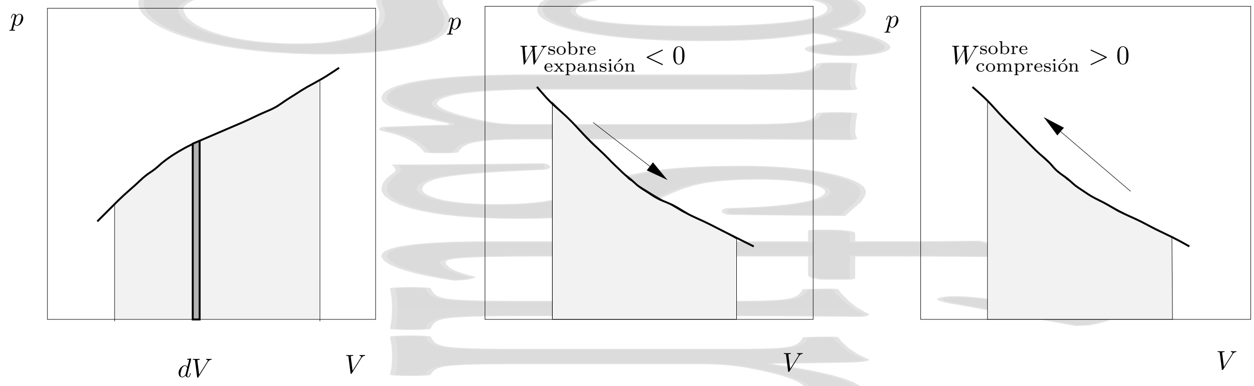


Figura 4–2: El valor absoluto del trabajo en un proceso reversible es el área encerrada bajo la línea que describe el proceso en el diagrama pV. De acuerdo con el criterio de signos que utilizamos (véase la página 35), el trabajo W^{sobre} realizado sobre el sistema es negativo en la expansión, ya que la energía del sistema disminuye, y positivo en la compresión ya que la energía del sistema aumenta.

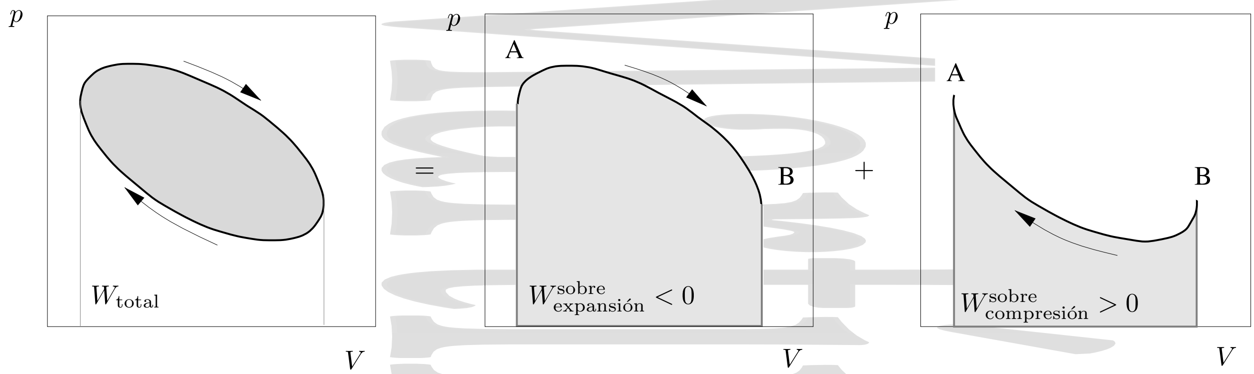


Figura 4–3: Un ciclo se puede descomponer en dos partes, la de compresión y la de expansión. El valor absoluto del trabajo resultante sobre el sistema es el área del ciclo, siendo el trabajo realizado W^{sobre} sobre el sistema positivo si predomina el trabajo de compresión (sentido antihorario) y negativo si predomina el trabajo de expansión (sentido horario).

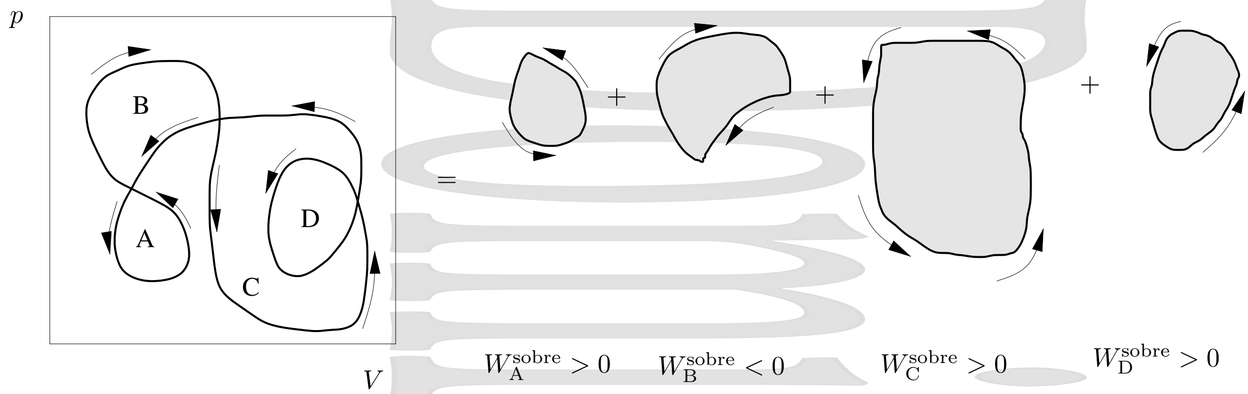


Figura 4–4: El trabajo neto en un ciclo complejo se obtiene descomponiendo el ciclo total en una serie de ciclos simples y sumando los trabajos en cada ciclo con sus signos correspondientes. Obsérvese que en realidad CD corresponde a dos ciclos parcialmente superpuestos recorridos en el mismo sentido, por lo que el trabajo de ambos se suma con el mismo signo, al igual que ocurre cuando un ciclo se recorre más de una vez.

Proceso a presión constante (isobaro): En este caso se tiene

$$W^{\text{sobre}} = -\int_{\text{i}}^{\text{f}} p dV = -p \int_{\text{i}}^{\text{f}} dV = -p(V_{\text{f}} - V_{\text{i}}) = -nR(T_{\text{f}} - T_{\text{i}}) \qquad [= -W^{\text{por}}] \tag{4–12}$$

Proceso a temperatura constante (isotermo): En este caso tenemos

$$\begin{aligned} W^{\text{sobre}} \ [= -W^{\text{por}}] &= -\int_{\text{i}}^{\text{f}} p dV = -\int_{\text{i}}^{\text{f}} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{\text{i}}^{\text{f}} \frac{dV}{V} \qquad (T \text{cte}) \\ &= -nRT \ln \frac{V_{\text{f}}}{V_{\text{i}}} = -nRT \ln \frac{p_{\text{i}}}{p_{\text{f}}} \end{aligned} \tag{4–13}$$

Procesos no cuasiestáticos.

En general no es posible calcular el trabajo en procesos no cuasiestáticos. Sin embargo en algún caso muy especial se puede expresar este trabajo de forma aproximada en función únicamente de los estados de equilibrio inicial y final, como en el caso que a continuación se presenta.

Expansión monoterma irreversible de un sistema de ecuación de estado $pV = nRT$ (gas ideal) contra una presión exterior constante. Consideremos un gas ideal en equilibrio a una presión p_1 y a una temperatura T, que ocupa un volumen V_1 en un cilindro con un pistón que se mantiene fijo inicialmente, mientras que la presión al otro lado del cilindro es una presión p_2 distinta de la anterior. Al quitar el bloqueo del pistón, el gas ideal se expande



Figura 4–5: Expansión monoterma contra una presión exterior p_2 constante.

bruscamente contra la presión exterior constante[†] p_2 hasta que alcanza un volumen V_2. Si las temperaturas inicial y final del proceso son iguales (*proceso monotermo*) el trabajo de expansión[‡] realizado sobre el sistema por la fuerza asociada a esa presión exterior constante es

$$W^{\text{sobre}} = -p_2 \int_1^2 dV = -p_2(V_2 - V_1) = -p_2 \frac{nRT}{p_2} + p_2 \frac{nRT}{p_1} = -nRT \left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right)$$

quedando

$$W^{\text{sobre}} = nRT \frac{\Delta p}{p_1} = nRT \frac{p_2 - p_1}{p_1} \qquad [= -W^{\text{por}}] \tag{4–14}$$

donde $\Delta p = p_2 - p_1$ es la variación de presión experimentada por el gas en el proceso.

Obsérvese que el desarrollo que se presenta es válido para un proceso no cuasiestático en las condiciones dadas, ya que la ecuación de estado y las variables termodinámicas del sistema se han utilizado únicamente en los estados inicial y final del sistema, que son estados de equilibrio, pero no en los estados intermedios del proceso, que no son estados de equilibrio.

Si en vez de realizar el proceso en una única etapa éste se realizara en un número infinito de etapas tendríamos el trabajo correspondiente al proceso isotermo reversible (4–13),

$$\delta W^{\text{sobre}} = nRT \frac{dp}{p} \qquad \Rightarrow \qquad W^{\text{sobre}} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \qquad [= -W^{\text{por}}]$$

[†] En realidad habrá pequeñas diferencias de presión en las cercanías del pistón por el exterior, pero las suponemos despreciables frente a la presión exterior p_2.

[‡] Nótese que al ser $T(\text{K}) > 0$, $p_{\text{abs}} > 0$ y $p_2 - p_1 < 0$, este trabajo de expansión W^{sobre} es un trabajo negativo como era de esperar.

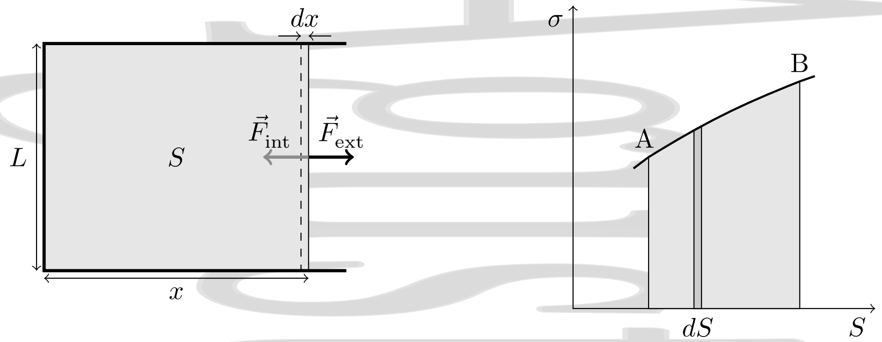


Figura 4–6: Trabajo sobre una lámina superficial. El valor absoluto del trabajo realizado sobre la lámina superficial es al área correspondiente bajo la curva que desctibe el proceso en el diagrama $\sigma - S$.

que es el trabajo máximo. El trabajo mínimo correspondería a una expansión frente al vacío (no hay fuerza) como ocurre en el experimento de Joule[†] que se verá en la sección 5.3.

Si el proceso se realizara en un número finito de etapas, el valor del trabajo estaría comprendido entre el del proceso reversible (trabajo máximo) y el trabajo mínimo que tendría lugar cuando el proceso se hace en una única etapa.

4.1.8. Trabajo por tensión superficial y tracción.

Tensión superficial.

Consideremos una doble lámina superficial de un cierto líquido, extendida sobre un armazón de alambre con un lado móvil, como se muestra en la figura 4–6. Para un desplazamiento infinitesimal dx el trabajo realizado sobre la lámina superficial es

$$\delta W^{\rm sobre} = \vec{F}_{\rm ext} d\vec{r} = -\vec{F}_{\rm int} d\vec{r} = |F_{\rm int}|\, dx = 2\sigma L dx$$

pero como $2Ldx = dS_{\rm total}$ (con $S_{\rm total}$ el área total de las dos caras de la lámina) se tiene

$$\delta W^{\rm sobre} = \sigma dS_{\rm total} \qquad [= -\delta W^{\rm por}] \qquad \Rightarrow \qquad W^{\rm sobre} = \int_{\rm i}^{\rm f} \sigma dS_{\rm total} \qquad [= -W^{\rm por}] \tag{4–15}$$

En esta expresión el signo es consistente con lo visto en la sección 4.1.1 para que en un proceso en el que se produce un aumento de superficie, que lleva aparejado un aumento de la energía de la lámina superficial, el trabajo realizado sobre la lámina sea positivo.

Si representamos gráficamente un proceso cuasiestático de este sistema en un diagrama $\sigma - S$, el área comprendida bajo la curva que describe el proceso nos dará el valor absoluto del trabajo realizado en el proceso.

Hilo tenso.

Consideremos ahora un hilo metálico como el que se muestra en la figura 4–7. Este hilo metálico tiene una longitud L y está sometido a una fuerza de tracción $F_{\rm ext}$. En el equilibrio esta fuerza está compensada por la fuerza tensora interna del hilo $\mathcal{F}$. Si el valor de $F_{\rm ext}$ se varía ligeramente y de forma muy lenta, siempre dentro del dominio elástico, puede considerarse que el proceso es reversible. En estas condiciones, la variación de la longitud del hilo es dL y el trabajo puede representarse como

$$\delta W^{\rm sobre} = \vec{F}_{\rm ext} d\vec{r} = -\vec{F}_{\rm int} d\vec{r} = |\mathcal{F}|\, dL = \mathcal{F} dL \qquad [= -\delta W^{\rm por}] \tag{4–16}$$

[†] En éste se produce una expansión frente a una presión nula hasta un volumen finito, de forma en general no monoterma (aunque sí lo sea para gases ideales). Como consecuencia de ser finito el volumen final, el trabajo sería nulo. En el caso de expansión frente a una presión nula hasta un volumen infinito, como ocurre arriba, el trabajo no sería nulo.

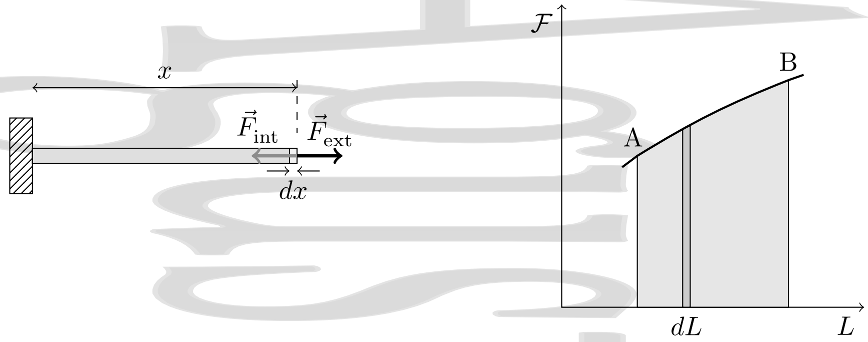


Figura 4–7: Trabajo por tracción en un hilo o varilla tensos. El valor absoluto del trabajo es el área debajo de la línea que describe el proceso.

donde de nuevo el signo es coherente con lo visto en la sección 4.1.1 para que en un proceso en el que se produce aumento de longitud, lo que lleva aparejado un aumento de la energía del hilo, el trabajo realizado sobre el hilo sea positivo.

Para una variación finita de la longitud del hilo, el trabajo será

$$W^{\rm sobre} = \int_{L_{\rm i}}^{L_{\rm f}} \mathcal{F} dL \qquad [= -\delta W^{\rm por}] \tag{4–17}$$

Cuando se representa el proceso en un diagrama $\mathcal{F} - L$, el valor absoluto del trabajo es el área debajo de la línea que describe el proceso.

4.2. *El primer principio de la Termodinámica.*

4.2.1. Introducción al concepto de calor.

Consideremos los procesos que se presentan en la figura 4–8. Estos procesos son procesos no cuasiestáticos que tienen lugar en un sistema que consiste en agua contenida en un recipiente diatérmico que se encuentra en un recinto aislado. En el proceso que se representa en la parte (a) de la figura se produce una modificación del estado del sistema agua como consecuencia directa de la caída de un peso, mientras que en el proceso representado en la parte (b) la modificación del estado del agua se produce como consecuencia del contacto de ésta (a través de una pared diatérmica) con un cuerpo a diferente temperatura, el gas ardiendo del mechero Bunsen. En el primer caso hay una causa mecánica clara del cambio de estado del agua, hay un trabajo mecánico que se realiza sobre la rueda de paletas que acaba produciendo cambios en el agua. Sin embargo, en el segundo caso, el agua cambia de estado termodinámico, hay una modificación del estado del sistema termodinámico, pero no es posible asociar el agente que realiza el cambio con algo que actúe por medios mecánicos.

Así, el calor se podría definir como *aquello que se transmite entre un sistema y un medio exterior en virtud únicamente de su diferencia de temperaturas*. Ésta es una definición útil a la que a veces se denomina *definición calorimétrica del calor*, pero que no es demasiado práctica. En primer lugar, esta definición no aclara nada acerca de la naturaleza del calor. En segundo lugar, aunque puede haber intercambio de calor cuando hay una diferencia de temperaturas, en algunos casos también tiene lugar entre cuerpos a la misma temperatura. Por ejemplo, las transiciones de fase tienen lugar con intercambio de calor entre distintas partes del sistema a la misma temperatura. Además, en un proceso cuasiestático en un sistema separado del exterior por una pared diatérmica, el sistema y el exterior deben encontrarse a la misma temperatura, en caso contrario el proceso sería no cuasiestático (en realidad se supone que las variaciones de las variables termodinámicas son siempre infinitesimales, de forma que el sistema se adapta instantáneamente a dT). Esto resulta aún más chocante en un proceso isotermo.

El trabajo ya era algo bien conocido en Mecánica. Sin embargo, en cuanto al calor no ocurría así, a pesar de la

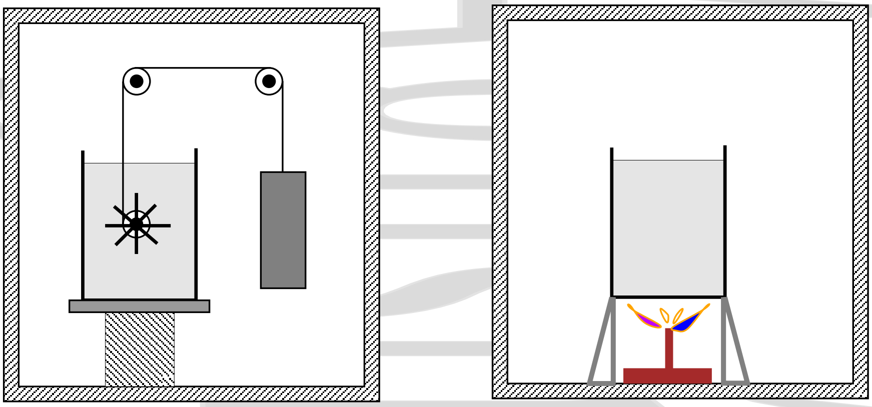


Figura 4–8: Modificación del estado de un sistema por medios mecánicos y no mecánicos. En el primer caso se observa un proceso mecánico como origen último del cambio de estado, pero en el segundo no.

familiaridad de muchas experiencias en las que interviene, como cuando dos cuerpos a distinta temperatura se ponen en contacto térmico. A lo largo de la historia ha habido numerosos intentos de entender la naturaleza física del calor. En épocas recientes, en cuanto a la naturaleza del calor, coexistieron durante mucho tiempo dos teorías rivales:

- *Teoría del calórico*. Según la teoría del calórico, para explicar los fenómenos asociados al calor se postulaba la existencia en cada cuerpo de una sustancia fluida denominada *calórico*. Se consideraba que este calórico podía ser de dos tipos,

  - *Calórico latente:* Es el que se suponía almacenado en los materiales combustibles que, al arder, liberarían calórico latente. También aparecería en los cambios de fase.

  - *Calórico sensible:* Es el que da lugar a variaciones de temperatura asociadas a su flujo entre unos cuerpos y otros. Un cuerpo a elevada temperatura contendría mucha concentración de calórico sensible mientras que un cuerpo que se encontrara a baja temperatura contendría poco calórico sensible. Al poner en contacto un cuerpo a alta temperatura con un cuerpo a baja temperatura el cuerpo caliente (rico en calórico) cede calórico al cuerpo frío (pobre en calórico) hasta que se alcanza una temperatura intermedia.

  El calórico sería así una sustancia con naturaleza física que se encontraría siempre presente en las sustancias y su cantidad total (sumando los dos tipos) se conservaría al poner en contacto cuerpos.

- *Teoría del movimiento molecular:* Según la teoría del movimiento molecular, el concepto de temperatura estaría asociado a las vibraciones y rotaciones rápidas de las moléculas que constituyen la materia y al movimiento de las mismas. Así, el calor estaría asociado a la transmisión de energía entre las mismas que tendría lugar por choques o acoplamientos entre las moléculas que vibran. Durante el choque o acoplamiento se transfiere de unas moléculas a otras parte de su energía mecánica de vibración o desplazamiento.

El modelo del calórico fue claramente cuestionado a partir de que, en 1798, Benjamin Thomson (Conde de Rumford), mientras trabajaba en la perforación de cañones en el arsenal de Munich, observó como las virutas producidas en la perforación alcanzaban altas temperaturas. Estas temperaturas eran mucho mayores que las temperaturas originales de cañones y brocas y éstos a su vez se calentaban sin que hubiera ningún cuerpo inicialmente a alta temperatura que pudiera comunicarles calórico, lo que no podía ser explicado por la teoría del calórico. Además, el agua de refrigeración hervía como consecuencia de este proceso de forma aparentemente sin límite en tanto que proseguía la perforación, con lo que el calórico, que debía ser un fluido finito, parecía no acabarse nunca. Thomson atribuyó la generación de calor al rozamiento y no a la presencia de un fluido calórico finito.

Otros experimentos mostraron fenómenos incompatibles con la teoría del calórico, como el estudiado por Davy en 1799. Davy estudió la conversión del trabajo en calor cuando se frotan entre sí dos trozos de hielo. Al frotar los dos trozos de hielo observó que era posible fundirlos sin aporte alguno de calor, demostrando por otro camino la no conservación del calórico que aquí también parecía crearse por fricción.

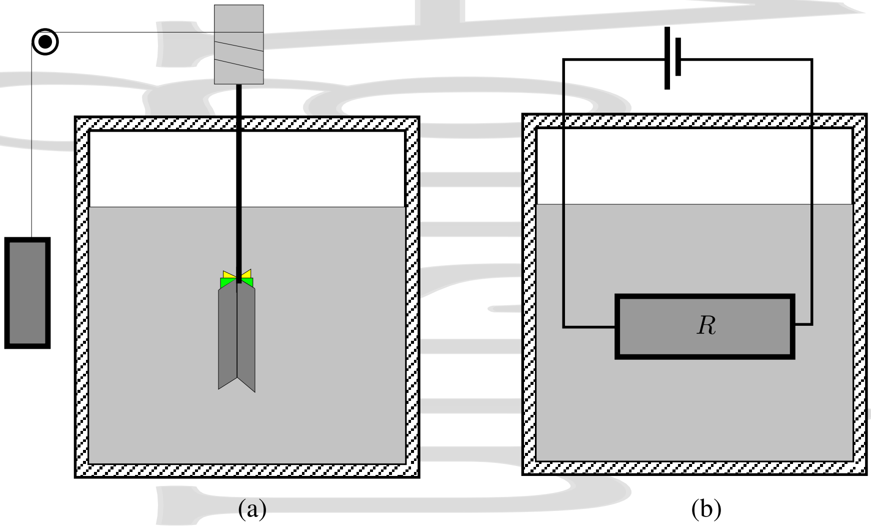


Figura 4–9: Experimento de Joule. Equivalencia entre trabajo y calor

Fue Joule quien en 1840 puso las bases de la teoría molecular y arrinconó definitivamente el modelo del calórico, al comprobar la equivalencia entre calor y trabajo como dos formas distintas de transferencia de energía. Para ello realizó toda una serie de cuidadosos experimentos, dos de los cuales se muestran en las figuras 4–9a y 4–9b. Analizando cuidadosamente ambos experimentos, observó que en lo que respecta al líquido como sistema, éste puede alcanzar el mismo estado de equilibrio final tanto a través del proceso (a) como del proceso (b), por ambos caminos puede pasar de la temperatura inicial T_i a la temperatura final T_f.

De este modo se comprueba que calor y trabajo no son en el fondo más que la misma cosa, energía, que puede intercambiarse de distintas formas. Midiendo con precisión cuánto trabajo en (a) y cuánto calor en (b) eran necesarios para que se produjera el paso de T_i a T_f, obtuvo el *equivalente mecánico del calor*:

$$1\,\mathrm{cal} = 4{,}1858\,\mathrm{J} \tag{4–18}$$

Entender el calor como una forma de intercambio de energía también permite explicar el que en una máquina térmica (véanse los capítulos 6 y 10) en un ciclo aparentemente "desaparezca" el calor y aparezca una energía mecánica, que es otro comportamiento que tampoco puede explicarse en base al calórico.

4.2.2. Trabajo adiabático. Energía interna.

Como hemos visto, incluso cuando un sistema está completamente rodeado por una envoltura adiabática es posible acoplarlo al exterior de forma que sobre el mismo pueda realizarse un trabajo. Es un hecho experimental que se puede hacer evolucionar un sistema desde un estado inicial dado a otro mediante la realización de únicamente *trabajo adiabático* (el resto correspondería a un proceso a volumen constante en el que no se realizaría trabajo). La experiencia indica que el trabajo adiabático realizado al pasar de un mismo estado inicial a un mismo estado final es el mismo, independientemente de cual ha sido la forma concreta del trabajo adiabático realizado. La generalización de este resultado es:

> *El trabajo total es el mismo en todos los procesos adiabáticos que corresponden a los mismos estados de equilibrio inicial y final de un sistema*

es decir:

$$W_{\mathrm{ad}}^{\mathrm{sobre}} = f(x_2, x_1) \tag{4–19}$$

donde f es una función del sistema que depende sólo del estado inicial del mismo, definido por una serie de variables independientes x_1, y de su estado final, definido por la serie de variables independientes x_2. El signo se escoge de forma arbitraria con la condición de que se satisfaga el convenio de signos del trabajo.

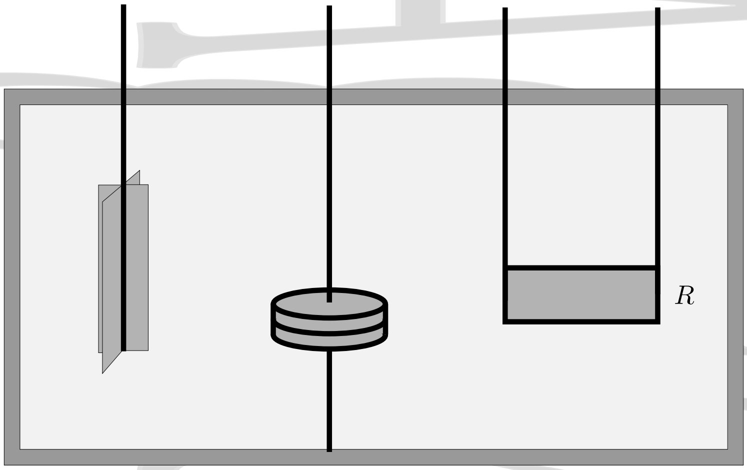


Figura 4–10: Trabajo adiabático. Es posible modificar el estado del sistema de la figura, compuesto del agua del recipiente, las paletas, los discos y la resistencia eléctrica, sin comunicar calor del exterior, sino únicamente realizando un trabajo.

Si el sistema evoluciona de forma adiabática del estado inicial 1 a un estado intermedio A, se efectuará un trabajo adiabático dado por

$$(W_{\rm ad}^{\rm sobre})_{1\rm A} = f(x_{\rm A}, x_1)$$

y si luego evoluciona también de forma adiabática desde ese estado A al estado final 2, el trabajo adiabático será:

$$(W_{\rm ad}^{\rm sobre})_{\rm A2} = f(x_2, x_{\rm A})$$

El trabajo adiabático total será la suma de los dos. Si tenemos en cuenta que debe cumplirse que $f(x_2, x_{\rm A}) = -f(x_{\rm A}, x_2)$ esta suma queda en la forma

$$(W_{\rm ad}^{\rm sobre})_{12} = f(x_2, x_1) = f(x_{\rm A}, x_1) + f(x_2, x_{\rm A}) = f(x_{\rm A}, x_1) - f(x_{\rm A}, x_2)$$

Este trabajo no debe depender de cual sea el punto A siempre que el camino sea adiabático, por lo que su forma debe ser del tipo

$$(W_{\rm ad}^{\rm sobre})_{12} = f(x_2, x_1) = f(x_{\rm A}, x_1) - f(x_{\rm A}, x_2) = f(x_1) - f(x_2) = -[f(x_2) - f(x_1)]$$

Si denominamos $U(x)$ a $-f(x)$, o de forma más sencilla, simplemente U esta expresión queda:

$$(W_{\rm ad}^{\rm sobre})_{12} = U_2 - U_1 \tag{4–20}$$

Esta expresión define una propiedad del sistema representada por U, cuya diferencia entre los estados inicial y final es igual al trabajo adiabático $W_{\rm ad}^{\rm sobre}$ realizado sobre el sistema. A esta función U se le denomina *energía interna* o función del trabajo adiabático. Para un proceso infinitesimal en el sistema, se tiene

$$dW_{\rm ad}^{\rm sobre} = dU = -dW_{\rm ad}^{\rm por} \tag{4–21}$$

Esto nos indica que $dW_{\rm ad}^{\rm sobre}$ es una diferencial exacta en el sentido de que el trabajo es el mismo para todos los procesos adiabáticos que conectan los mismos estados inicial y final de un sistema.

La energía interna es una magnitud extensiva, que depende de la cantidad de materia del sistema. Si el sistema está formado por dos o más subsistemas distintos, la energía interna total es la suma de las energías internas de los sistemas componentes, es decir, la energía interna es además una magnitud aditiva.

El significado profundo de la energía interna viene dado por la teoría cinética y la mecánica estadística. Estas interpretan la energía interna en función de las energías cinética y potencial de las partículas que constituyen el sistema.

4.2.3. Formulación matemática del primer principio.

Acabamos de ver el caso de procesos en los que el sistema termodinámico evoluciona desde un estado inicial a un estado final mediante la realización de únicamente trabajo adiabático. En principio es posible (aunque difícil) llevar a cabo un experimento para medir la variación de la energía interna de un sistema durante un proceso adiabático entre esos estados inicial y final. Sin embargo, éstos no son los procesos que se llevan a cabo habitualmente en el laboratorio (por ejemplo, el calentamiento mediante un mechero Bunsen no es un proceso adiabático).

Imaginemos dos experimentos distintos llevados a cabo con el mismo sistema termodinámico, entre dos estados que se conectan a través de un proceso adiabático (y quizás uno a V constante). En uno de ellos medimos el trabajo adiabático necesario para que el sistema evolucione desde el estado inicial al estado final. Este trabajo adiabático será simplemente $W_{\mathrm{ad}}^{\mathrm{sobre}} = U_{\mathrm{f}} - U_{\mathrm{i}}$. En el otro experimento hacemos que el sistema experimente el mismo cambio de estado, es decir que pase desde el mismo estado inicial de antes al mismo estado final, pero forma que haya un trabajo no adiabático. En este segundo caso, el trabajo no será igual a $U_{\mathrm{f}} - U_{\mathrm{i}}$.

El calor sería la diferencia entre el trabajo adiabático y el no adiabático, lo que lleva al *Primer Principio de la Termodinámica*

$$Q = W_{\mathrm{ad}}^{\mathrm{sobre}} - W^{\mathrm{sobre}} = \Delta U - W^{\mathrm{sobre}} \quad \Rightarrow \quad \Delta U = Q + W^{\mathrm{sobre}} \tag{4–22}$$

La variación de energía interna del sistema se produce por la suma de los intercambios de energía de origen mecánico (el trabajo mecánico) y de origen no mecánico (el calor).

En forma diferencial, este primer principio se escribe como

$$dU = \delta Q + \delta W^{\mathrm{sobre}} = \delta Q - \delta W^{\mathrm{por}} \tag{4–23}$$

para un proceso elemental.

De esta forma el calor Q es una medida del grado en el que el cambio de estado es no es adiabático y el Primer Principio no es más que el principio de conservación de la energía si se tiene en cuenta el calor.

Para un sistema aislado (de paredes rígidas y adiabáticas), por ser las paredes rígidas el trabajo total realizado entre el sistema y el exterior será cero, es decir

$$W_{\mathrm{total}} = 0 = \sum_i W_i^{\mathrm{sobre}}, \tag{4–24}$$

y por tener paredes adiabáticas, el calor total intercambiado ha de ser también cero,

$$Q_{\mathrm{total}} = 0 = \sum_i Q_i = 0. \tag{4–25}$$

Obviamente, la variación neta de energía interna en dicho sistema $\Delta U_{\mathrm{total}} = Q_{\mathrm{total}} + W_{\mathrm{total}}^{\mathrm{sobre}}$ debe ser también cero.

4.2.4. Calor y trabajo como formas de intercambio de energía.

Así, hemos definido el calor como una forma de intercambio de energía completamente equivalente, en su efecto sobre la energía total de un sistema, a la energía suministrada mediante la realización de un trabajo mecánico.

La distinción entre calor y trabajo no siempre es fácil, y a veces no es inmediato decidir si una contribución determinada a la energía interna en un proceso es calor o trabajo. Una posible distinción sería la siguiente:

- Si el intercambio de energía se produce a través de una acción macroscópicamente ordenada, el intercambio de energía tiene lugar en forma de trabajo mecánico.

- Si el intercambio de energía tiene lugar a través de una acción que no es macroscópicamente ordenada, el intercambio de energía tiene lugar en forma de calor.

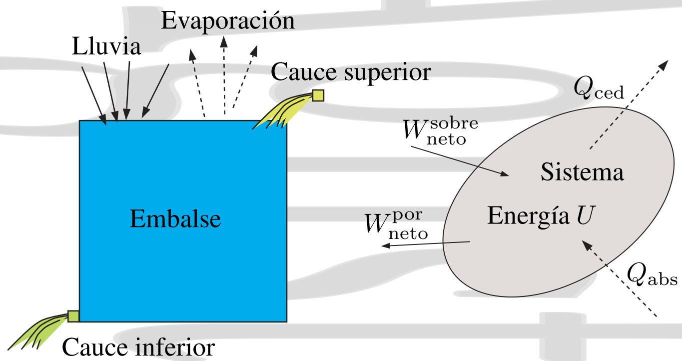


Figura 4–11: Comparación entre la situación de intercambio energético en un sistema y la situación en un embalse.

Aunque la distinción entre ambos casos a veces no esté clara†, no nos preocuparemos, ya que según el Primer Principio, ambas son formas de energía. Esto es en cierta forma análogo a un embalse en el que entra agua tanto por las lluvias como desde el cauce superior, mientras que el agua sale tanto por evaporación como por el cauce inferior. Cuando el agua está en el embalse no es posible distinguir si procede de lluvias o del cauce superior, contribuyendo todos estos efectos al nivel de agua en el embalse (véase la figura 4–11).

Una puntualización final que no debe olvidarse. La variación de energía interna ΔU está definida si conocemos los estados inicial y final, ya que es una función de estado. El Primer Principio nos da ΔU como suma de las contribuciones W^{sobre} y Q, y por tanto esta suma también está definida conociendo los estados inicial y final, pero en ningún caso Q o W^{sobre} están definidas individualmente conociendo los estados inicial y final, ambos tienen sentido únicamente como energías en tránsito. Para obtener su valor deberemos conocer, además de cuáles son los estados inicial y final, la forma concreta en que se ha producido la evolución desde el estado inicial al estado final.

4.2.5. Entalpía.

Consideremos un proceso que tiene lugar en un sistema hidrostático a una presión p constante (isobaro). Para este proceso, el trabajo asociado a un cambio de volumen $V_2 - V_1$ es

$$W^{\text{sobre}} = -p(V_2 - V_1).$$

El primer principio de la Termodinámica (o ecuación de balance energético) nos da, entonces,

$$U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1).$$

De aquí despejamos el calor intercambiado en este proceso a presión constante, que queda

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 - pV_1) = H_2 - H_1$$

donde se ha definido la *entalpía*

$$H = U + pV \qquad [\text{J}]. \tag{4–26}$$

Como tanto U como p y V son propiedades del estado del sistema la entalpía también es una función de estado. Por tanto, la entalpía tiene un valor asociado a cada estado del sistema y la variación de la entalpía en un proceso entre dos estados de equilibrio viene dada por la diferencia entre el valor de la entalpía en esos dos estados.

†Por ejemplo consideremos que circula una corriente por una resistencia eléctrica en un recipiente que contiene agua, como consecuencia de lo cual ésta se calienta. Si consideramos la resistencia eléctrica como parte del sistema, al circular la corriente está produciéndose una entrada ordenada de electrones a través de los cables de la resistencia a ésta, por lo que tenemos un trabajo. Sin embargo, si no consideramos la resistencia como parte del sistema el intercambio de energía se produce de forma desordenada entre la resistencia caliente y el agua en virtud de una diferencia de temperaturas, y por lo tanto tendríamos un calor.

La entalpía es importante en Química, donde los procesos tienen a menudo lugar a presión constante (la atmosférica), de forma que ΔH es simplemente el calor de reacción a presión constante, $Q_p = \Delta H$.

La entalpía es también importante en los cambios de fase que asimismo tienen lugar a presión constante, en los que $\Delta H = H_2 - H_1$ es el calor total intercambiado en el cambio de fase o *calor de transformación*. A menudo se utiliza el calor de transformación por unidad de masa,

$$l = h_2 - h_1 \tag{4–27}$$

donde $h = H/m$ es la *entalpía específica* [J/kg]. También se utilizan la *entalpía molar* $h_n = H/n$ [J/mol] y el calor molar de transformación.

Por reminiscencias de la época del calórico a veces se utiliza la expresión *calor latente* asociada al calor de transformación en un cambio de fase. Sin embargo, dependiendo del autor, a veces se utiliza para el calor total de transformación, a veces para el calor específico de transformación y a veces para el calor molar de transformación. Siempre que se vea esta denominación deben verificarse las unidades en las que se expresa para saber con seguridad cuál es la magnitud concreta a la que se refiere y evitar confusiones.

Si diferenciamos la expresión $H = U + pV$ se tiene

$$dH = \underbrace{dU + pdV}_{\delta Q} + V dp = \delta Q + V dp = dH \tag{4–28}$$

de forma que la variación de entalpía puede escribirse como

$$H_2 - H_1 = Q + \int_{p_1}^{p_2} V dp. \tag{4–29}$$

4.3. Calorimetría.

La calorimetría estudia la medida de los intercambios de calor entre los distintos cuerpos y los cambios de temperatura que se producen en los mismos como consecuencia de dichos intercambios.

4.3.1. Unidades caloríficas.

Las partes básicas de la calorimetría se desarrollaron a mediados del siglo XIX, en la época de la *teoría del calórico* para entender el concepto de calor. Por ello se utilizó tradicionalmente una unidad especial denominada *caloría* (cal) que se definió como

> *Una caloría es la energía térmica necesaria para elevar en* $1°$C *la temperatura de un gramo de agua desde* $14{,}5°$C *hasta* $15{,}5°$C *a la presión normal.*

Como ya hemos visto, el calor no es ningún ente nuevo y lo que tiene lugar cuando se ponen en contacto térmico dos cuerpos a distintas temperaturas no es más que una transferencia de energía desde el cuerpo caliente al cuerpo frío, en virtud de dicha diferencia de temperaturas.

Puesto que el calor es una forma de energía, debe medirse en unidades de energía, esto es, julios (J) en el sistema MKS o internacional, y ergios (erg) en el sistema CGS o cegesimal. Por tanto, la caloría es también una unidad de energía que, a partir de los experimentos de Joule (página 43) está relacionada con el julio por el "equivalente mecánico del calor"

$$1 \text{ cal} = 4{,}186 \text{ J} \tag{4–18}$$

4.3.2. Capacidad calorífica. Calores específicos y molares

Consideramos un sistema homogéneo (sólido, líquido o gas) al que se comunica una cierta cantidad de calor Q. Como consecuencia de ello, y en ausencia de cambios de fase, la temperatura se modifica de T_1 a T_2. Se define la *capacidad calorífica media* como

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} \tag{4–30}$$

que representa el calor promedio necesario para cambiar la temperatura del sistema en un grado. Por definición, la capacidad calorífica de un kilogramo de agua a $15°\mathrm{C}$ es de $1000\,\mathrm{cal} = 4186\,\mathrm{J/K} = 4{,}186\,\mathrm{kJ/K}$.

En general, la capacidad calorífica depende de la temperatura. Tomando un proceso infinitesimal en el entorno de la temperatura de interés, cuando tanto Q como $T_2 - T_1$ se hacen cada vez menores, este cociente tiende hacia la *capacidad calorífica real* a la temperatura dada, que es la magnitud que hay que utilizar si $C = C(T)$,

$$C(T) = \frac{\delta Q}{dT}. \tag{4–31}$$

Este cociente no implica una derivada, ya que Q no es una propiedad del sistema, y por tanto, $Q \neq f(T)$, sino que es simplemente un cociente entre dos cosas pequeñas en un proceso elemental.

La capacidad calorífica es una magnitud extensiva que puede ser positiva, negativa, nula e incluso infinita, dependiendo de cómo es el proceso y su valor está definido sólo para un proceso determinado, por lo que varía de un proceso a otro. Así,

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_x \tag{4–32}$$

es la capacidad calorífica a una condición x dada, donde x es una restricción o ligadura que se impone al sistema, y que puede ser por ejemplo, la descripción de un proceso.

Los procesos principales en los que se define la capacidad calorífica son los procesos a presión y a volumen constante. Así, se tiene

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p \tag{4–33}$$

que es la capacidad calorífica a presión constante, función de p y T. Para este proceso isobaro,

$$\delta Q = dH \Rightarrow Q_p = \delta H \rightarrow C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{4–34}$$

La capacidad calorífica a volumen constante, que es función de V y T viene dada por

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V \tag{4–35}$$

y para el proceso isocoro se cumple además

$$\delta Q = dU \Rightarrow Q_V = \delta U \rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{4–36}$$

Si se divide por la masa del cuerpo se tienen los *calores específicos*,

$$c_p = \frac{1}{m}\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p \;;\quad c_V = \frac{1}{m}\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V \;;\quad c_x = \frac{1}{m}\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_x \tag{4–37}$$

y si se divide la capacidad calorífica por el número de moles se tienen los *calores molares*,

$$c_{n_p} = \frac{1}{n}\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p \;;\quad c_{n_V} = \frac{1}{n}\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V \;;\quad c_{n_x} = \frac{1}{n}\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_x \tag{4–38}$$

Las unidades calorimétricas de estas magnitudes son las siguientes†

Magnitud	MKS (S.I.)	U. Prácticas
C	$\mathrm{J\,K^{-1}}$	$\mathrm{cal\,K^{-1}}$
c	$\mathrm{J\,K^{-1}kg^{-1}}$	$\mathrm{cal\,K^{-1}g^{-1}}$
c_n	$\mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$	$\mathrm{cal\,K^{-1}mol^{-1}}$

Cuando la temperatura de un sistema varía de T_1 a T_2, la cantidad de calor intercambiada por el sistema se puede expresar en cualquiera de las formas siguientes

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT = m \int_{T_1}^{T_2} c dT = n \int_{T_1}^{T_2} c_n dT \tag{4–39}$$

donde n es el número de moles del sistema. Evidentemente, $C = mc = nc_n$ mientras que $c_n = c\bar{M}$, donde $\bar{M}$ es la masa molecular.

Si en el intervalo $T_1 \to T_2$, C no depende de la temperatura, se tiene

$$Q = C(T_1 - T_2) = mc(T_1 - T_2) = nc_n(T_1 - T_2) \tag{4–40}$$

y si varía es necesario integrar. Si la variación es sencilla, por ejemplo de la forma

$$C = C_0 + C_1 T + C_2 T^2$$

se tiene, para el calor intercambiado

$$Q = C_0(T_2 - T_1) + C_1 \frac{T_2^2 - T_1^2}{2} + C_2 \frac{T_2^3 - T_1^3}{3} \dots$$

El *calor específico promedio* vendría dado por

$$\bar{c} = \frac{\bar{C}}{m} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} c dT = \frac{Q}{m(T_2 - T_1)}$$

y el *calor molar promedio* por

$$\bar{c}_n = \frac{\bar{C}}{n} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} c_n dT = \frac{Q}{n(T_2 - T_1)}$$

4.3.3. Capacidad calorífica de una transformación elemental.

Como el calor intercambiado depende del proceso concreto realizado, la capacidad calorífica $\delta Q/dT$ también dependerá del proceso.

Sea AC un proceso reversible elemental experimentado por un sistema homogéneo (véase la fig. 4–12), en el que se produce una variación de volumen dV y una variación de presión dp.

Consideremos otro proceso elemental que conecta los mismos estados inicial y final pero pasando por un punto intermedio B de forma que en una primera etapa AB el proceso es isobárico, con una variación de temperatura dT_1, y en la segunda etapa BC el proceso es isocoro, con una variación de temperatura dT_2,

AB	$\to$	p cte	dT_1, dV
BC	$\to$	V cte	dT_2, dp
AC	$\to$		$dT = dT_1 + dT_2$

†Nótese que estas magnitudes están definidas por unidad de cambio de temperatura. Como el paso de un grado Celsius es también 1 K, es equivalente escribir J/K o J/°C. Esto no sería cierto si utilizáramos grados Fahrenheit, en los que el “ancho” de grado es distinto.

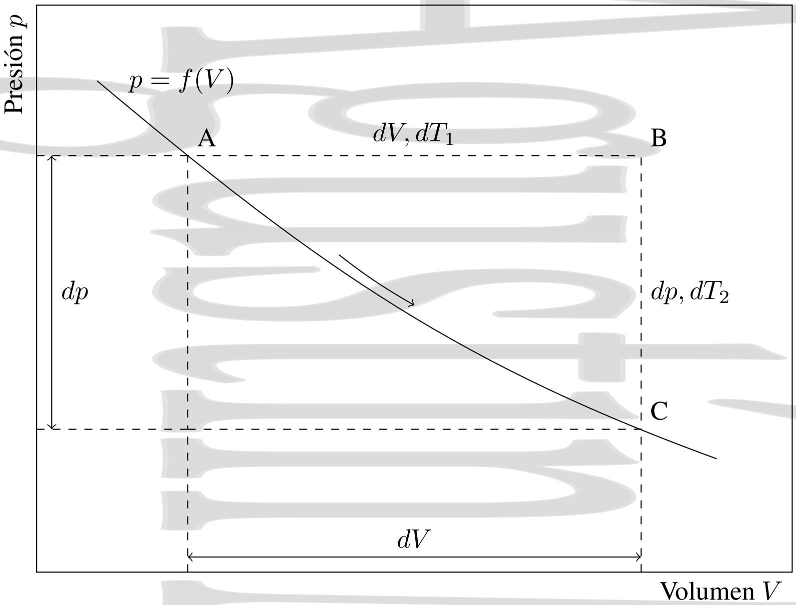


Figura 4–12: Calor específico de una transformación elemental genérica.

Aplicando el primer principio al proceso AB, se tiene

$$dU_{\mathrm{AB}} = Q_{\mathrm{AB}} + W_{\mathrm{AB}}^{\mathrm{sobre}} = C_p dT_1 - p_{\mathrm{A}} dV$$

y aplicándolo al proceso BC se tiene

$$dU_{\mathrm{BC}} = Q_{\mathrm{BC}} + W_{\mathrm{BC}}^{\mathrm{sobre}} = C_v dT_2$$

por lo que el balance energético para el proceso ABC da

$$dU_{\mathrm{ABC}} = dU_{\mathrm{AB}} + dU_{\mathrm{BC}} = C_p dT_1 + C_v dT_2 - p_{\mathrm{A}} dV \tag{4–41}$$

Si consideramos el proceso real AC, pero aproximando el área ABC por un triángulo, se tendría

$$dU_{\mathrm{AC}} = Q_{\mathrm{AC}} + W_{\mathrm{AC}}^{\mathrm{sobre}} \simeq CdT - (p_{\mathrm{A}} dV - \frac{1}{2} dpdV) \simeq C(dT_1 + dT_2) - p_{\mathrm{A}} dV \tag{4–42}$$

donde $C = (\delta Q/dT)_{\mathrm{proceso\ AC}} = f(V)$ es la capacidad calorífica a lo largo del proceso AC, cuyo valor queremos determinar, y donde hemos despreciado el diferencial de segundo orden $\frac{1}{2} dpdV$.

Como U es una función de estado, $dU_{\mathrm{AC}} = dU_{\mathrm{ABC}}$ y, por tanto, se tiene

$$C_p\, dT_1 + C_v\, dT_2 - p_{\mathrm{A}} dV = C(dT_1 + dT_2) - p_{\mathrm{A}} dV$$

quedando

$$(C_p - C) dT_1 = -(C_v - C) dT_2$$

y

$$\frac{dT_2}{dT_1} = -\frac{C_p - C}{C_v - C} \tag{4–43}$$

recordando la definición (3–24)

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \quad (\text{a } p \text{ cte}) \quad = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT_1}$$

y la (3–23)

$$\beta_V = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad = \quad (\text{a } V \text{ cte}) \quad = \frac{1}{p}\frac{dp}{dT_2}$$

se tiene

$$dT_1 = \frac{1}{V\alpha_V}dV \qquad \text{en AB} \qquad (\text{a } p \text{ cte}) \tag{4–44}$$

$$dT_2 = \frac{1}{p\beta_V}dp \qquad \text{en BC} \qquad (\text{a } V \text{ cte}) \tag{4–45}$$

que junto a la ecuación (3–26), $\alpha_V = p\beta_V\kappa$, nos da

$$\frac{dT_2}{dT_1} = -\frac{C_p - C}{C_V - C} = \kappa V\frac{dp}{dV} \tag{4–46}$$

de donde se puede despejar C como

$$C = \frac{C_V + C_p}{1 + \dfrac{dT_1}{dT_2}} = \frac{C_V + C_p}{1 + \kappa V\dfrac{dp}{dV}} \tag{4–47}$$

en función de la pendiente dp/dV de la curva en el diagrama pV y de las capacidades caloríficas a presión y volumen constante C_p y C_V.

4.3.4. Transformaciones politrópicas. Índice de politropía.

De la ecuación anterior (4–47) se tiene

$$\frac{dp}{dV} = \frac{-1}{\kappa V}\frac{C_p - C}{C_V - C} \tag{4–48}$$

Si conocemos cómo es la capacidad calorífica en el proceso, $C = f(V)$, esta expresión es una ecuación diferencial que permite obtener cómo es el proceso $p = f(V)$ en un diagrama pV. Por tanto es posible definir un proceso o transformación a través de la ecuación $C = f(V)$ (de forma similar a cómo se define en Mecánica el movimiento a través de las aceleraciones). También es posible utilizar el denominado *índice de politropía*,

$$n_p = n_p(V) = \frac{C_p - C}{C_V - C} \tag{4–49}$$

Se dice que una transformación es *politrópica* cuando el índice de politropía permanece constante durante la transformación. De esta forma se puede escribir, en función del índice de politropía,

$$n_p(C_V - C) = C_p - C \qquad \Rightarrow \qquad C(1 - n_p) = -n_p C_V + C_p$$

y la capacidad calorífica (o el calor específico sustituyendo C_x por c_x) queda

$$C = \frac{-n_p C_V + C_p}{1 - n_p} = C_V\left(\frac{C_p/C_V - n_p}{1 - n_p}\right) = C_V\left(\frac{\gamma - n_p}{1 - n_p}\right) \tag{4–50}$$

donde $\gamma = C_p/C_V = c_p/c_V = c_{n_p}/c_{n_V}$ es el *coeficiente adiabático* o *índice adiabático*. La pendiente del proceso en un diagrama pV queda, en función del índice de politropía n_p, como

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{n_p}{\kappa V} \tag{4–51}$$

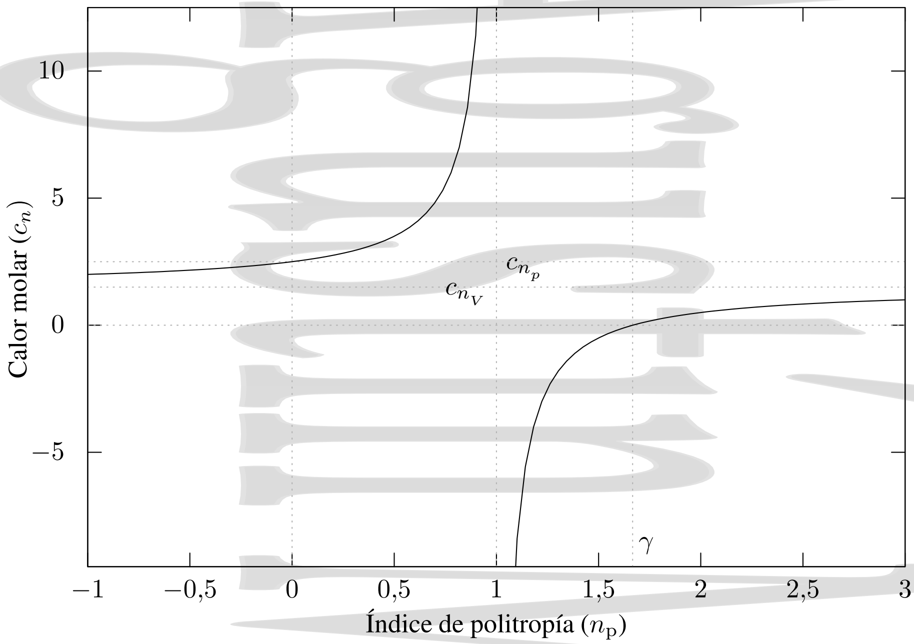


Figura 4–13: Representación gráfica del calor molar $c_n = f(n_\mathrm{p})$ de una transformación politrópica en función del índice de politropía para un sistema con los valores de c_{n_V} y c_{n_p} que se muestran en la figura. En este ejemplo esos valores coinciden, en unidades de R, con los de un gas ideal monoatómico $c_{n_V} = 3R/2$ y $c_{n_p} = 5R/2$ (véase el capítulo 5).

Si se representa gráficamente la ecuación (4–50) en función de n_p, se observa que $C = f(n_\mathrm{p})$ es una hipérbola equilátera, con las asíntotas que se ven en la figura 4–13.

Obsérvese que la capacidad calorífica es negativa para valores del índice de politropía de la transformación comprendidos entre 1 y γ. En este proceso, el sistema cede calor aunque su temperatura aumenta, o absorbe calor mientras que su temperatura disminuye. Por ejemplo esto ocurre con el calor específico del agua a lo largo de la línea de saturación.

4.3.5. Foco térmico

Se denomina *foco térmico* a un recinto capaz de intercambiar calor con el sistema en consideración sin que su temperatura varíe apreciablemente.

El foco térmico más simple sería el formado por un cuerpo de capacidad calorífica muy superior a la del sistema (en el límite ideal infinita). Así, al intercambiar calor con el sistema, la temperatura de éste no varía apreciablemente.

Una mezcla en equilibrio de dos fases de un único componente es otro ejemplo de foco térmico. Por ejemplo, mientras queda agua y hielo en equilibrio a presión constante, la temperatura del sistema no varía.

Un baño termostatizado también actúa como un foco térmico en el que se compensan las variaciones de temperatura mediante sistemas de regulación.

Rigurosamente un foco térmico sería un sistema de capacidad calorífica infinita.

El hecho de que la temperatura de un foco térmico no cambie cuando se produce flujo de calor no implica que las demás variables termodinámicas del mismo no cambien en el proceso.

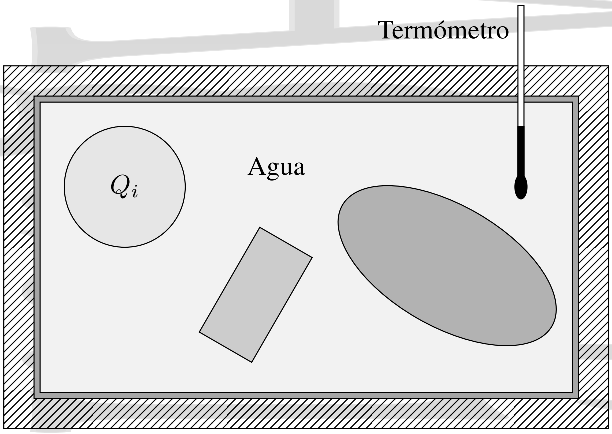


Figura 4–14: Calorímetro de mezclas. Consiste en un recinto cerrado de paredes adiabáticas. La suma de calores intercambiados en el interior del calorímetro (y con el mismo) debe ser cero.

4.3.6. Medida del calor. Calorímetros.

Un *calorímetro* es un instrumento destinado a medir la cantidad de calor intercambiada por los cuerpos. Esta cantidad de calor puede por ejemplo utilizarse para obtener el calor específico de una sustancia o para obtener la composición de aleaciones. Hay distintos tipos de calorímetros, aunque los más habituales son el de mezclas y el eléctrico.

El *calorímetro de mezclas* consiste en un recipiente de paredes adiabáticas que normalmente contiene una cantidad conocida de agua (cuyo calor específico se supone independiente de la temperatura en el intervalo de medida e igual a $1\,\mathrm{cal/g^\circ C}$), un agitador y un termómetro sumergido en ella que mide su temperatura.

Cuando se busca el calor específico de una sustancia, se toma una masa conocida de la misma y se calienta a una temperatura también conocida. Una vez está a esa temperatura se introduce dentro del calorímetro, agitándose ligeramente el agua para que la temperatura se homogeneice, obteniéndose la nueva temperatura en el termómetro. En estas condiciones, todo el proceso se realiza a presión constante y uniforme (y por tanto en equilibrio mecánico) y no hay trabajo apreciable ni entre las distintas partes del sistema ni con el exterior.

En este proceso, en el que se parte de un estado inicial hipotético en el que cada sistema está inicialmente en equilibrio y aislado de los demás y se llega a un estado de equilibrio final en el que todo el conjunto está en contacto térmico y en equilibrio termodinámico, el calor neto intercambiado en el sistema completo debe ser 0,

$$Q_{\mathrm{total}} = 0 = \sum_i Q_i = 0 \tag{4–52}$$

que es la base del denominado método de las mezclas.

En esta ecuación hay que tener en cuenta tanto el calor intercambiado durante el calentamiento o enfriamiento del contenido del calorímetro (utilizando las correspondientes capacidades caloríficas) como el calor intercambiado en los cambios de fase (por ejemplo, fusión de hielo) que pueden producirse en dicho contenido (utilizando los calores de transformación correspondientes, o diferencias de entalpía al ser el proceso a presión constante).

Asimismo es necesario tener en cuenta la propia capacidad calorífica del calorímetro. A menudo ésta se da mediante el *equivalente en agua* del calorímetro, masa de agua que tendría el mismo comportamiento térmico que el calorímetro (es decir, la misma capacidad calorífica que el calorímetro).

Cuando se obtiene el calor específico de una sustancia mediante un calorímetro de mezclas en realidad sólo se obtiene un valor aproximado del valor promedio de dicho calor específico en el intervalo de temperatura de medida, en general próximo a la temperatura ambiente. Además, es poco útil para intervalos de temperaturas muy alejados de la temperatura ambiente. Aunque normalmente se utiliza agua como sustancia calorimétrica, es posible utilizar otras sustancias con las correcciones correspondientes.

El *calorímetro de reacción* se utiliza en Química para medir energías de reacción, por ejemplo, durante una combustión. El sistema en el que se va a producir la reacción se coloca dentro de un envase de acero (al que se denomina *bomba*) que se coloca dentro de un calorímetro tradicional y la reacción se provoca por ejemplo mediante una chispa eléctrica. Así, el proceso dentro del envase tiene lugar a volumen constante.

En el *calorímetro eléctrico* se pone el sistema a analizar en contacto térmico con una resistencia eléctrica y se aísla del exterior. Al hacer pasar una corriente eléctrica conocida I por esta resistencia R se realiza un trabajo eléctrico dado por la *ley de Joule*

$$W = I^2 R. \tag{4–53}$$

Si la capacidad calorífica de la resistencia eléctrica es lo suficientemente pequeña, el calor será absorbido prácticamente en su totalidad por el sistema a analizar, obteniéndose a partir del mismo y de la variación de temperatura del sistema la información buscada. Si la capacidad calorífica de la resistencia eléctrica no es despreciable, parte del calor se utilizará en calentar la resistencia y habrá que tenerlo en cuenta en la ecuación de balance energético.

En práctica, este calorímetro eléctrico es el más utilizado para medir capacidades caloríficas ya que puede utilizarse en un rango de temperaturas mayor y permite obtener las medidas con mayor precisión, no sólo un valor medio en un determinado intervalo de temperaturas.

La *calorimetría diferencial de barrido* es una técnica de calorimetría dinámica que permite analizar el calor intercambiado por una sustancia cuando se hace variar su temperatura a una velocidad constante en un determinado intervalo de temperaturas. Para ello se utilizan dos muestras en paralelo, una de ellas con una capacidad calorífica muy bien definida en el intervalo de temperaturas de medida y la otra la muestra cuya capacidad calorífica se quiere medir. Durante la variación programada de temperatura en ambas muestras, el sistema ajusta en cada instante el flujo térmico hacia ambas muestras, la de referencia y la de medida, para mantener en todo momento ambas a la temperatura deseada, registrando las diferencias en el flujo térmico requerido. Así, puede medirse el calor de transformación intercambiado durante una transición de fase.

Una variante de la calorimetría diferencial de barrido es el denominado *análisis térmico diferencial* en el que se mantiene igual el flujo térmico a ambas muestras y se mide la diferencia de temperaturas.

Capítulo 5

Gases ideales.

Índice del capítulo

5.1. El concepto de gas ideal. **55**
5.2. Ecuación de estado de un gas ideal. **56**
5.3. Experimento de Joule. Ecuación de Joule. **58**
5.4. Capacidades caloríficas de un gas ideal. **60**
5.4.1. La ecuación energética de un gas ideal. 60
5.4.2. Las ecuaciones calorimétricas para un gas ideal. 60
5.4.3. Relación de Mayer. 61
5.4.4. Calores molares de un gas ideal. 62
5.5. Gases semiperfectos y reales. **62**
5.6. Procesos termodinámicos simples en un gas ideal. **62**
5.6.1. Transformaciones isocoras e isobaras para un gas ideal. 62
5.6.2. Transformaciones isotermas para un gas ideal. 63
5.6.3. Transformaciones adiabáticas para un gas ideal 63
5.6.4. Fórmula de Reech 65
5.6.5. Transformaciones politrópicas en un gas ideal. 65
5.7. Mezclas de gases ideales. **67**
5.7.1. Ley de Dalton. 67
5.7.2. Energía interna y entalpía de una mezcla de gases ideales. 67

5.1. El concepto de gas ideal.

El modelo más sencillo de gas es el gas ideal. Un gas ideal sería un hipotético gas cuyas moléculas fueran estrictamente puntuales (y por tanto no ocuparan espacio alguno) y no interaccionaran en absoluto entre sí. Aunque este es un modelo muy simplificado y en rigor ningún gas es ideal, en determinadas condiciones el comportamiento de los gases puede considerarse en una aproximación razonable como ideal. Estas condiciones son esencialmente que el gas sea un gas diluido (a baja presión) y a alta temperatura.

¿Por qué esta aproximación de gas ideal es razonable para este caso? Veámoslo más en detalle. En un gas diluido, al ser muy baja la concentración puede despreciarse en una buena aproximación el volumen ocupado por las partículas del gas frente al volumen total del mismo. Asimismo si hay pocas partículas estas están en general muy alejadas entre sí. Como las fuerzas de interacción intermolecular son fuerzas que dependen mucho de la distancia, apenas actuarán de forma apreciable en este caso de gas diluido. Cuando la temperatura es alta la mayor parte de la energía interna del gas proviene del término de energía cinética de las partículas, que aumenta con la temperatura, lo que hace que a altas temperaturas el término de energía potencial sea despreciable frente al de energía cinética y podamos considerar que no hay interacción entre las partículas.

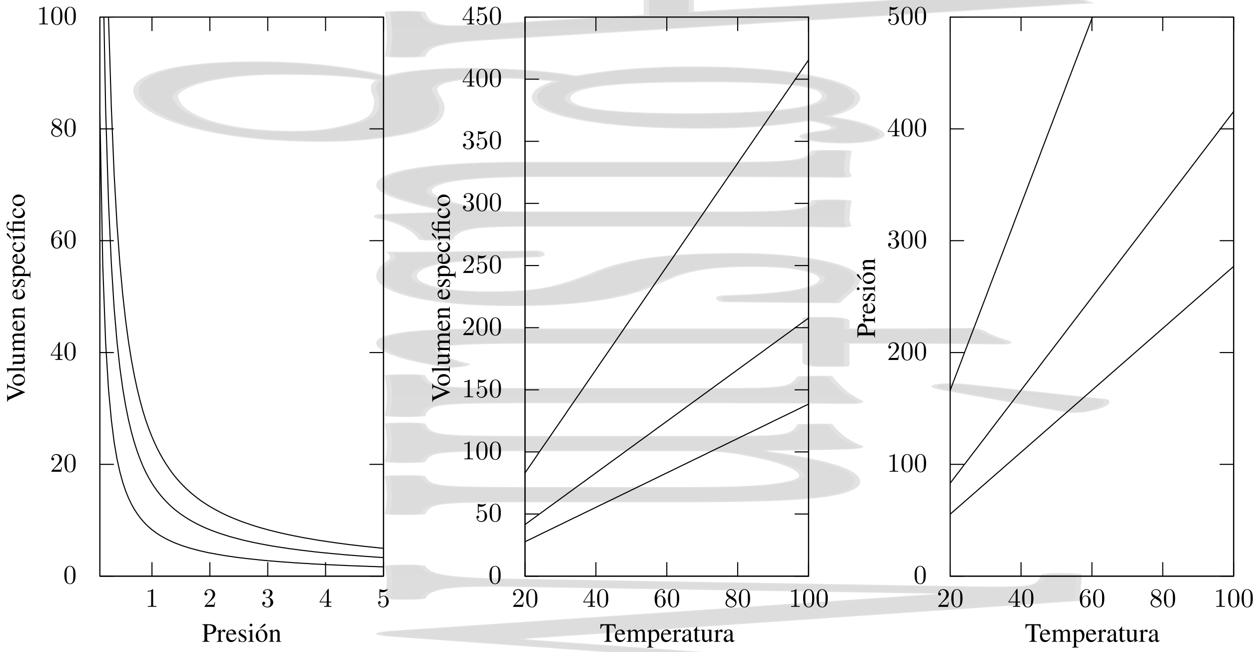


Figura 5–1: Leyes de Boyle y Gay-Lussac para los gases diluidos en procesos a temperatura, presión o volumen constantes. No se muestra la región de baja temperatura en las leyes de Gay-Lussac ya que para bajas temperaturas la aproximación de gas ideal no funciona bien.

5.2. Ecuación de estado de un gas ideal.

En el caso de un sistema hidrostático p, V, T, la ecuación de estado que relaciona las variables termodinámicas tiene la forma $f(p, V, m, T) = 0$. Si definimos la magnitud volumen molar $v_n = V/n$, podemos escribir la ecuación de estado en la forma $f(p, v_n, T) = 0$. En el caso de los gases ideales, la ecuación de estado no varía de un gas a otro y tiene la forma $pV = nRT$, donde n es el número de moles del gas. Aunque esta ecuación de estado puede obtenerse de forma rigurosa a través de la *teoría cinética*, también puede obtenerse de forma semiempírica a partir de las leyes de Boyle y de Gay-Lussac que cumplen experimentalmente los gases de baja densidad o gases diluidos, es decir los gases a bajas presiones y altas temperaturas.

La *ley de Boyle* establece que a temperatura constante el volumen de un gas de baja densidad es inversamente proporcional a la presión del mismo. Para el volumen molar,

$$v_n = \frac{C_1}{p} \quad \text{a } T \text{ constante} \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial v_n}{\partial p}\right)_T = -\frac{C_1}{p^2} = -\frac{v_n}{p} \qquad \Rightarrow \qquad \kappa = -\frac{1}{v_n}\left(\frac{\partial v_n}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{p} \tag{5–1}$$

donde C_1 es una constante para cada temperatura y κ el coeficiente de compresibilidad isotermo (3–23). Las isotermas correspondientes son hipérbolas equiláteras en el diagrama $p - V$.

La *ley de Gay-Lussac* establece que para un gas a baja densidad, en un proceso a presión constante el volumen del mismo es proporcional a la temperatura. Para el volumen molar,

$$v_n = C_2 T \quad \text{a } p \text{ constante} \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial v_n}{\partial T}\right)_p = C_2 = \frac{v_n}{T} \qquad \Rightarrow \qquad \alpha_V = \frac{1}{v_n}\left(\frac{\partial v_n}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \tag{5–2}$$

donde C_2 es una constante para cada presión y α_V el coeficiente de dilatación de volumen a p constante (3–24).

Existe también una *segunda Ley de Gay-Lussac* que establece que para un gas de baja densidad en un proceso a

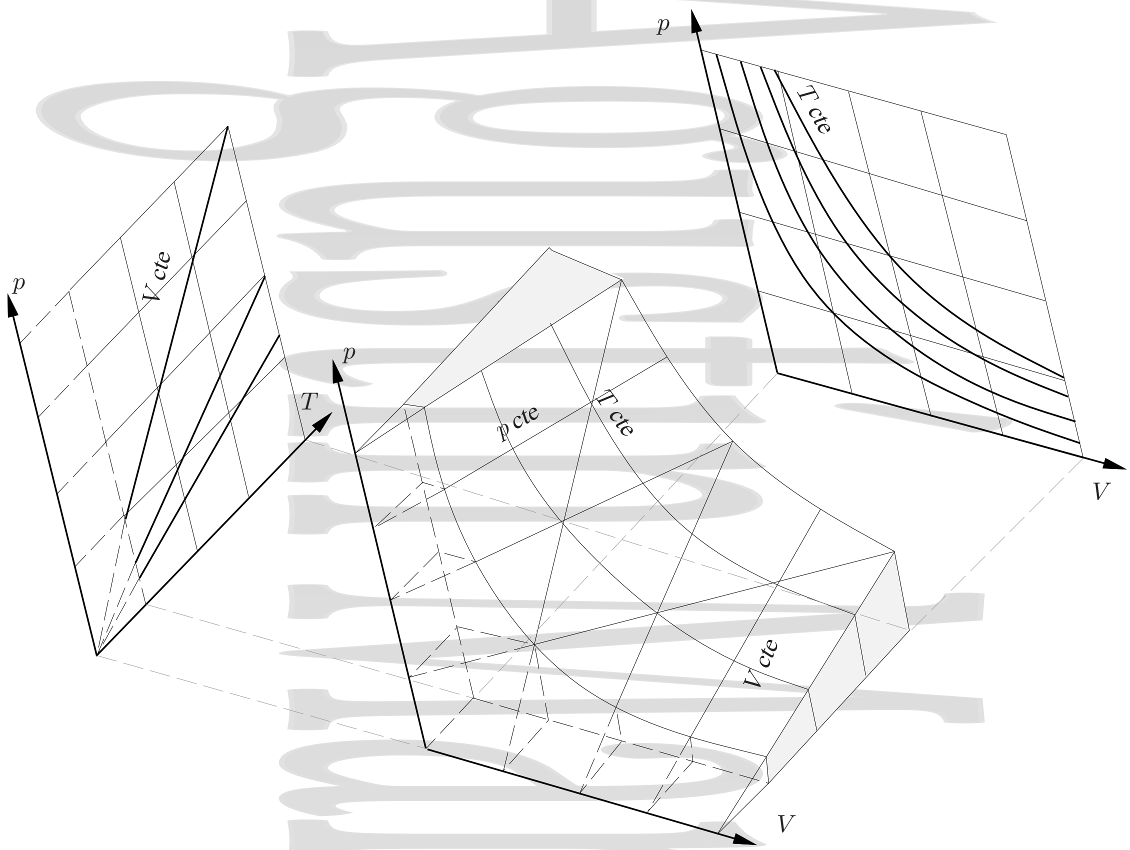


Figura 5–2: Ecuación de estado de un gas ideal representada mediante una superficie pVT. Sobre la superficie se muestran algunos procesos cuasiestáticos a presión, volumen y temperatura constante. Sobre las proyecciones pT y pV se muestran los procesos cuasiestáticos a V y T constante respectivamente. La zona que se muestra con línea de trazos correspondería a una región a baja temperatura donde la aproximación del gas ideal no es adecuada.

volumen constante, la presión es proporcional a la temperatura

$$p = C_3 T \quad \text{a volumen constante} \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = C_3 = \frac{p}{T} \tag{5–3}$$

donde C_3 es una constante para cada volumen.

La ecuación de estado $v_n = v_n(T, p)$ para un mol de gas ideal queda en la forma:

$$dv_n = \underbrace{\left(\frac{\partial v_n}{\partial T}\right)_p}_{v_n/T} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial v_n}{\partial p}\right)_T}_{-v_n/p} dp \quad \Rightarrow \quad dv_n = \frac{v_n}{T} dT - \frac{v_n}{p} dp \tag{5–4}$$

de donde podemos seguir operando:

$$\frac{dv_n}{v_n} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} \quad \Rightarrow \quad \ln v_n = \ln T - \ln p + \text{cte}$$

obteniéndose de este modo la ecuación de estado de los gases ideales para un mol de gas:

$$pv_n = RT \tag{5–5}$$

donde R es una constante de integración a la que se denomina *constante de los gases*. Como en condiciones normales de presión y temperatura (1 atm $= 1{,}013 \cdot 10^5$ Pa y $0°\mathrm{C} = 273{,}15\,\mathrm{K}$) un mol de un gas ideal ocuparía un volumen de

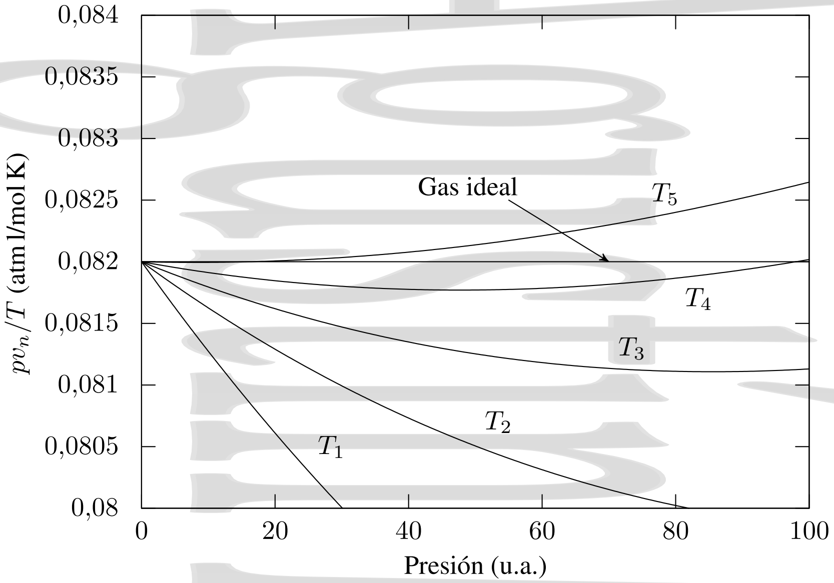


Figura 5–3: Determinación experimental de la constante de los gases R para gases reales. Mientras que el cociente pv_n/T permanece constante en función de la presión para un gas ideal, cambia para los gases reales. En la figura se muestra este cambio para un gas a distintas temperaturas.

22,4 litros, la constante de los gases tiene un valor

$$R = \frac{1{,}013 \cdot 10^5 \times 22{,}4 \cdot 10^{-3}}{273} = 8{,}31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = 0{,}082 \frac{\text{atm l}}{\text{mol K}} \simeq 2 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

Para un volumen V cualquiera de gas ideal ($V = nv_n$), la ecuación de estado del mismo queda como:

$$pV = nRT \tag{5–6}$$

donde $n = N/N_{\text{A}}$ es el número de moles del gas que es igual al cociente entre el número total de moléculas N y el *número de Avogadro* $N_{\text{A}} = 6{,}023 \times 10^{23}$ moléculas/mol, que da el número de moléculas contenidas en un mol. Esta expresión corresponde a una superficie en un diagrama p, V, T como se muestra en la figura 5–2, donde los estados sobre la superficie representan los posibles estados de equilibrio del sistema. Por simplicidad se suele trabajar con proyecciones sobre los planos pV o pT como también se muestra en la figura.

Reescribiendo la ecuación de estado de los gases ideales, ésta queda en la forma:

$$pV = \frac{N}{N_{\text{A}}} RT \quad \Rightarrow \quad pV = N \frac{R}{N_{\text{A}}} T = N k_{\text{B}} T \tag{5–7}$$

donde $k_{\text{B}} = 8{,}31/6{,}023 \times 10^{23} = 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K es la *constante de Boltzmann*.

La determinación experimental de R para los gases reales se hace representando gráficamente el cociente pv_n/T frente a la presión del gas para un mol del mismo (véase la figura 5–3), y repitiendo las medidas sucesivamente para temperaturas cada vez más altas. Como en el límite en el que la presión tiende a cero (o la temperatura se hace muy alta) todos los gases se comportarían como gases ideales, los resultados obtenidos para las distintas temperaturas se extrapolan gráficamente al estado de presión nula. Para obtener un mejor resultado se repetirían los resultados con distintos gases.

5.3. Experimento de Joule. Ecuación de Joule.

Joule observó que la energía interna de los gases diluidos permanece aproximadamente constante si no se modifica la temperatura. Para ello dispuso el siguiente experimento.

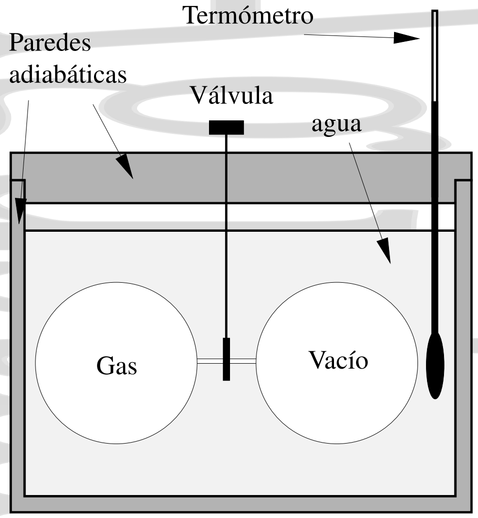


Figura 5–4: Experimento de Joule. Se expande un gas de forma adiabática contra una presión prácticamente nula, duplicándose el volumen del mismo. En estas condiciones, para un gas suficientemente diluido (que se comporta como un gas ideal) no se observa cambio en la temperatura del conjunto.

Dos vasijas, A y B, sumergidas en un baño térmico de agua, están conectadas mediante una válvula de paso, C. El recipiente A se encuentra lleno del gas a estudiar y en el recipiente B se ha hecho el vacío. Joule midió la temperatura inicial del agua y posteriormente abrió la llave de paso, permitiendo que el gas se expandiera libremente desde el recipiente A, hasta igualarse las presiones en los dos recipientes. Para homogeneizar la temperatura del baño térmico, agitó el agua y midió de nuevo la temperatura, observando que no había cambiado y que por tanto, no había habido intercambio de calor con el agua en este proceso de expansión libre.

El gas se ha expandido libremente contra el vacío (frente a una presión 0) hasta un volumen finito[†] y por consiguiente el trabajo de expansión W^{sobre} realizado sobre el gas es nulo. Por tanto, ya que la temperatura del baño no ha variado $Q = 0$ y se tiene a partir del primer principio que $U_1 = U_2$, la energía interna del gas permanece constante. Como tanto la presión como el volumen específico del gas han variado, y sólo la temperatura ha permanecido constante, la energía interna del gas depende sólo de su temperatura T. Así, para un gas ideal o de forma aproximada para un gas diluido, se cumple que su energía interna es función exclusivamente de su temperatura

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \quad \Rightarrow \quad U = U(T). \tag{5–8}$$

Lo mismo ocurre con la entalpía, que para un gas ideal es $H = U + pV = U(T) + nRT$, de forma que la entalpía de un gas ideal también es función exclusivamente de la temperatura

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \quad \Rightarrow \quad H = H(T). \tag{5–9}$$

Así, para un gas ideal las derivadas parciales de U y H respecto de T se convierten en una derivada total ya que la única dependencia que aparece es en T.

La Ley de Joule es una consecuencia inmediata de la no existencia de fuerzas intermoleculares en los gases ideales. Como éstas son nulas, no se requiere fuerza alguna para separar las moléculas, y por tanto, una dilatación o compresión a temperatura constante no altera el valor de su energía interna, ya que la única contribución a ésta es, en un gas ideal, de la energía cinética E_k de las moléculas, que depende únicamente de la temperatura.

En realidad hay que matizar un poco lo anterior. Joule realizó su experimento original expandiendo aire a temperatura ambiente desde una presión inicial de unas 22 atm contra una presión muy pequeña. Aunque en estas condiciones

[†] Véase la discusión al respecto en la sección 4.1.7.

el aire se comporta de forma aproximada como un gas ideal, no lo hace completamente. En realidad, el calorímetro utilizado por Joule en el experimento original tenía una capacidad calorífica relativamente grande, lo que dificultó apreciar diferencias de temperatura. Sin embargo, cuando las medidas se realizan de forma que pueda obtenerse la suficiente precisión, se observa que hay una pequeña diferencia entre las temperaturas inicial y final del gas que resulta en un cambio mucho menor de la temperatura del líquido en el proceso, diferencia que se hace tanto más pequeña cuanto más diluido es el gas, es decir, cuanto más se comporta éste como un gas ideal.

5.4. Capacidades caloríficas de un gas ideal.

5.4.1. La ecuación energética de un gas ideal.

Recordando la definición de capacidad calorífica a volumen constante se tiene que, para un gas ideal,

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = \frac{dU}{dT} \qquad \Rightarrow \qquad dU = C_V\, dT \tag{5–10a}$$

mientras que para la capacidad calorífica a presión constante se tiene

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p = \frac{dH}{dT} \qquad \Rightarrow \qquad dH = C_p\, dT \tag{5–10b}$$

al ser $U = U(T)$ y $H = H(T)$ funciones únicamente de la temperatura y por tanto,

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V\, dT \tag{5–11a}$$

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p\, dT \tag{5–11b}$$

La ecuación (5–11a) se conoce como la *ecuación energética del gas ideal*. Conocida la ecuación energética y la ecuación de estado quedan completamente determinadas las propiedades del gas ideal.

Para un gas ideal o gas perfecto, las capacidades caloríficas a presión o volumen constante no dependen del estado (ni en particular de la temperatura) y se tiene:

$$U_2 - U_1 = C_V\,(T_2 - T_1) \tag{5–12a}$$

$$H_2 - H_1 = C_p\,(T_2 - T_1) \tag{5–12b}$$

Éste es un resultado muy importante, ya que muestra que para los gases ideales, la variación de energía interna o entalpía, al depender únicamente de las temperaturas de los estados inicial y final será la misma para cualquier proceso (véase la figura 5–5) entre cualquier estado a la temperatura del estado inicial y cualquier estado a la temperatura del estado final o en general entre cualesquiera estados entre los que la diferencia de temperatura es la misma.

Los gases ideales o perfectos satisfacen las tres condiciones que se esquematizan en la tabla 5–1. Los gases cuyo comportamiento más se aproxima al de un gas ideal son los gases monoatómicos a baja presión.

5.4.2. Las ecuaciones calorimétricas para un gas ideal.

Si tenemos en cuenta el primer principio de la Termodinámica (4–23) y la ecuación (5–10a), el calor intercambiado en un proceso reversible elemental en un gas ideal es

$$\delta Q = dU - \delta W^{\text{sobre}} = dU + \delta W^{\text{por}} = \underbrace{C_V\, dT}_{dU} + p dV. \tag{5–13a}$$

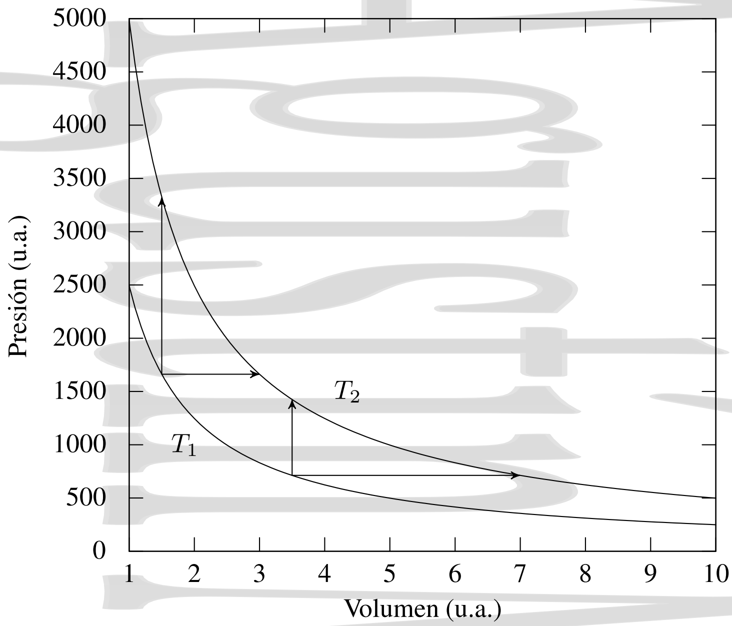


Figura 5–5: La variación de energía interna o entalpía en un gas ideal depende únicamente de la variación de temperatura entre los estados inicial y final. Por tanto, será la misma para cualquier proceso entre cualquier estado a la temperatura del estado inicial y cualquier estado a la temperatura del estado final.

Tabla 5–1: Diferencias entre gases ideales, semiperfectos y reales

Gas ideal	Gas semiperfecto	Gas real
$pV = nRT$	$pV = nRT$	no $pV = nRT$
$U = U(T)$	$U = U(T)$	no $U = U(T)$
c_V cte	$c_V = \alpha_1 + \beta_1 T + \gamma_1 T^2$	$c_V = c_V(p, T)$
c_p cte	$c_p = \alpha_2 + \beta_2 T + \gamma_2 T^2$	$c_p = c_p(V, T)$

Este calor también puede expresarse a partir de la ecuación (4–28) que representa el primer principio en función de la entalpía y de la ecuación (5–10b)

$$\delta Q = dH - V dp = \underbrace{C_p dT}_{dH} - V dp \tag{5–13b}$$

permitiendo ambas calcular el calor intercambiado en un proceso cuasiestático elemental de un gas ideal.

5.4.3. Relación de Mayer.

Como hemos visto, la entalpía se define en la forma $H = U + pV$ (4–26), que para un gas ideal se convierte en $H = U + pV = U + nRT$. Como para un gas ideal U es función exclusivamente de la temperatura, H lo será también $H = H(T)$, y para los gases ideales la capacidad calorífica quedará como

$$C_p = \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR = C_V + nR = C_p \tag{5–14}$$

relación entre las capacidades caloríficas a presión y volumen constantes. Esta relación se conoce como *relación de Mayer* y puede escribirse también en la forma

$$C_p - C_V = nR \tag{5–15}$$

o, en función de los calores molares:

$$c_{n_p} - c_{n_V} = R = 8{,}31\,\text{J/mol K} = 0{,}082\,\text{atm l/mol K} \simeq 2\,\text{cal/mol K} \tag{5–16}$$

5.4.4. Calores molares de un gas ideal.

A partir de un análisis de teoría molecular[†] se obtiene que los calores molares a volumen y presión constante para un gas ideal monoatómico son

$$c_{n_V} = \frac{3}{2}R \tag{5–17a}$$

$$c_{n_p} = \frac{5}{2}R \tag{5–17b}$$

mientras que los correspondientes a un gas ideal diatómico son

$$c_{n_V} = \frac{5}{2}R \tag{5–18a}$$

$$c_{n_p} = \frac{7}{2}R \tag{5–18b}$$

que como se ve, satisfacen la relación de Mayer (5–16).

5.5. Gases semiperfectos y reales.

Se acostumbra a denominar *gases semiperfectos* a aquéllos que satisfacen la ecuación $pV = nRT$ y la ley de Joule $U = U(T)$, pero cuyos calores molares no son constantes, sino que varían con la temperatura según una ley cuadrática de la forma:

$$c_{n_V} = \alpha_1 + \beta_1 T + \gamma_1 T^2 \tag{5–19a}$$

$$c_{n_p} = \alpha_2 + \beta_2 T + \gamma_2 T^2 \tag{5–19b}$$

para los cuales, las variaciones de energía interna y entalpía tienen la forma:

$$\frac{1}{n}(U_2 - U_1) = \alpha_1(T_2 - T_1) + \frac{\beta_1}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\gamma_1}{3}(T_2^3 - T_1^3) \tag{5–20a}$$

$$\frac{1}{n}(H_2 - H_1) = \alpha_2(T_2 - T_1) + \frac{\beta_2}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\gamma_2}{3}(T_2^3 - T_1^3) \tag{5–20b}$$

Finalmente, un gas *imperfecto* o *real* es aquél que no cumple la ecuación $pV = nRT$, ni la ley de Joule, y cuyos calores específicos dependen no sólo de la temperatura, sino también de la otra variable (tabla 5–1). Así, para los gases reales, en el experimento de Joule se produciría una variación de temperatura como consecuencia de la expansión libre.

5.6. Procesos termodinámicos simples en un gas ideal.

5.6.1. Transformaciones isocoras e isobaras para un gas ideal.

Cuando un sistema hidrostático y en particular un gas ideal experimentan una transformación *isocora* (a V *cte*), el trabajo realizado sobre el mismo es 0 y por tanto, la variación de energía interna es igual al intercambio de calor

[†] Para ello se utiliza el denominado *principio de equipartición de la energía* en el que se considera que la energía cinética de una partícula tiene, en promedio, una contribución $k_B T/2$ por cada grado de libertad. Cada molécula de un gas ideal monoatómico tiene tres grados de libertad, por lo que su energía será $3Nk_B T/2$ que da $c_{n_V} = 3R/2$ y por tanto $c_{n_p} = 5R/2$. Cada molécula de un gas ideal diatómico tiene 5 grados de libertad, 3 de traslación y dos de rotación, por lo que su energía será $5Nk_B T/2$ y por tanto $c_{n_V} = 5R/2$ y $c_{n_p} = 7R/2$.

realizado por el sistema,

$$W_V^{\text{sobre}} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \Delta U_V = Q_V \tag{5–21}$$

Si la transformación tiene lugar a presión constante, el trabajo realizado sobre el sistema viene dado por $W_p^{\text{sobre}} = -p(V_{\text{f}} - V_{\text{i}})$ y se relaciona con el calor y la variación de energía interna mediante el primer principio

$$\Delta U = Q + W^{\text{sobre}} \tag{??}$$

como en cualquier otro proceso.

5.6.2. Transformaciones isotermas para un gas ideal.

Cuando un gas ideal se expande de forma *reversible e isoterma*, el trabajo realizado sobre el mismo tiene la forma:

$$W_T^{\text{sobre}} = -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \left[= -W_T^{\text{por}}\right] \tag{4–13}$$

Como el proceso es isotermo y para un gas ideal la energía interna depende exclusivamente de la temperatura, $U = U(T)$, se tiene que $\Delta U = 0$ y por tanto:

$$Q_T = -W_T^{\text{sobre}} + \Delta U = -W_T^{\text{sobre}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \left[= W_T^{\text{por}}\right] \tag{5–22}$$

La variación de entalpía es:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = 0 + \Delta(nRT) = 0 \tag{5–23}$$

al depender ésta, para un gas ideal, exclusivamente de la temperatura, al igual que la energía interna.

Si el gas se expande frente al vacío hasta un volumen finito (expansión libre) como ocurre en la experiencia de Joule, aunque el proceso sea irreversible se tiene que $W^{\text{sobre}} = 0$ y que $\Delta U = 0$. Esto implica que $Q = 0$, y como no hay cambio de temperatura, que $\Delta H = 0$.

Si estamos ante el caso de un proceso *monotermo* e *irreversible*, contra una presión exterior constante $p_{\text{ext}} \neq 0$, pero inferior a la del gas en una cantidad finita, tenemos que

$$0 < \left|W_{\text{irr}}^{\text{sobre}}\right| < \left|-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}\right|$$

con

$$W_{\text{irr}}^{\text{sobre}} = -p_{\text{ext}}(V_2 - V_1) = nRT \frac{p_2 - p_1}{p_1} \tag{4–14}$$

Obsérvese que hemos hablado de proceso monotermo en el que las temperaturas de los estados de equilibrio inicial y final son las mismas, y no de un proceso isotermo, ya que el proceso en sí es irreversible con estados intermedios que en general no serán estados de equilibrio, en los que por tanto la temperatura puede no estar ni siquiera definida. Como $\Delta U_T = 0$, el calor será $Q_T = -W_{\text{irr}}^{\text{sobre}} = p_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$ y la variación de entalpía:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + nR\Delta T = 0 \tag{5–24}$$

5.6.3. Transformaciones adiabáticas para un gas ideal

En un proceso adiabático elemental no hay ningún tipo de intercambio de calor, y por tanto, $\delta Q = 0$. Así, según el primer principio y la ley de Joule se tiene:

$$\delta W_{\text{ad}}^{\text{sobre}} = dW_{\text{ad}}^{\text{sobre}} = dU = nc_{n_V} dT \tag{5–25}$$

Integrando esta expresión, se tiene el trabajo $W_{\text{ad}}^{\text{sobre}}$ realizado sobre el sistema en un proceso adiabático,

$$W_{\text{ad}}^{\text{sobre}} = U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} nc_{n_V} dT \tag{5–26}$$

Como para un gas ideal los calores molares a presión y volumen constante son independientes de la temperatura se tiene que

$$W_{\text{ad}}^{\text{sobre}} = nc_{n_V}(T_2 - T_1). \tag{5–27}$$

Podemos expresar el trabajo realizado sobre un gas ideal en función de los valores de los productos p_1V_1 y p_2V_2 en los estados inicial y final. Sustituyendo los valores de T_1 y T_2 que da la ecuación de los gases ideales, este trabajo queda

$$W_{\text{ad}}^{\text{sobre}} = \frac{nc_{n_V}}{nR}(p_2V_2 - p_1V_1) = \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{\gamma - 1} = nR\frac{T_2 - T_1}{\gamma - 1} \tag{5–28}$$

en función del denominado *índice adiabático* $\gamma = c_{n_p}/c_{n_V}$.

Así, vemos que en un proceso adiabático, como no se intercambia calor con el medio exterior, el trabajo debe realizarse a costa de la energía interna del sistema. Por este motivo, una expansión adiabática (con $W^{\text{sobre}} < 0$ y $W^{\text{por}} > 0$) va acompañada de enfriamiento, mientras que una compresión (con $W^{\text{sobre}} > 0$ y $W^{\text{por}} < 0$) va acompañada de calentamiento.

Para un proceso elemental que sea al mismo tiempo *reversible y adiabático* se cumple $dU = \delta W^{\text{sobre}} = -pdV$, donde p es la presión del sistema, bien definida ahora al tratarse de un proceso reversible. Si este proceso tiene lugar en un gas ideal se tiene además que:

$$dU = nc_{n_V}dT = -pdV = -\frac{nRT}{V}dV \tag{5–29}$$

que se puede escribir como:

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{c_{n_V}}\frac{dV}{V} = 0 \qquad \text{o} \qquad \frac{dT}{T} + (\gamma - 1)\frac{dV}{V} = 0 \tag{5–30}$$

teniendo en cuenta que, para los gases ideales se cumple $R/c_{n_V} = \gamma - 1$. Como además para los gases ideales tanto c_{n_V} como γ son constantes, se cumple

$$\ln T + (\gamma - 1)\ln V = \textit{cte}$$

de donde se obtiene:

$$TV^{\gamma-1} = \textit{cte} \quad \text{o} \quad T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1} \tag{5–31}$$

Es posible obtener la ecuación de las adiabáticas para un gas ideal en función de las variables p y V, sustituyendo $T = T(p, V)$ de la ecuación de estado del gas ideal, quedando:

$$pV^{\gamma} = \textit{cte} \quad \text{o} \quad p_1V_1^{\gamma} = p_2V_2^{\gamma} \tag{5–32}$$

A esta expresión se le denomina *ecuación de Laplace*, y tiene la forma diferencial:

$$\frac{dp}{p} + \gamma\frac{dV}{V} = 0 \tag{5–33}$$

Asimismo, es posible expresar la ecuación de las adiabáticas para un gas ideal en función de las variables p y T, quedando:

$$p^{1-\gamma}T^{\gamma} = \textit{cte} \quad \text{o} \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{R}{c_{n_p}}} \tag{5–34}$$

con una forma diferencial de la forma:

$$(1-\gamma)\frac{dp}{p} + \gamma\frac{dT}{T} = 0 \tag{5–35}$$

Hay que recordar que estas expresiones son válidas solamente para procesos reversibles, ya que para procesos irreversibles, los puntos intermedios de la evolución no tienen bien definidas las variables termodinámicas.

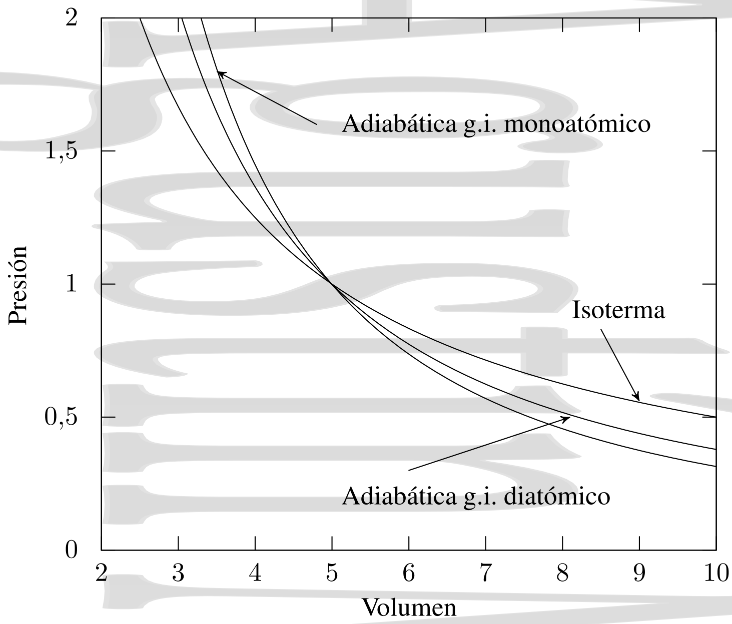


Figura 5–6: Pendiente de las curvas adiabáticas e isotermas. La pendiente $\gamma = c_{n_p}/c_{n_V}$ de las adiabáticas es mayor para un gas ideal monoatómico ($\gamma = 5/3$) que para un gas ideal diatómico ($\gamma = 7/5$).

5.6.4. Fórmula de Reech

Si recordamos la expresión de la Ley de Boyle (5–1) o la ecuación de estado de los gases ideales (5–6), se tiene que para un proceso a T constante se cumple $pV =$ *cte*, quedando al diferenciar

$$pdV + Vdp = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{p}{V} \tag{5–36}$$

que nos da el valor de la pendiente de las isotermas en el diagrama $p - V$ de Clapeyron. Si tenemos ahora en cuenta la ecuación de Laplace para las adiabáticas, $pV^\gamma =$ *cte*, y diferenciamos, se obtiene:

$$\gamma p V^{\gamma-1} dV + V^\gamma dp = 0$$

que, dividiendo por $V^{\gamma-1}$, resulta:

$$\gamma pdV + Vdp = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ad}} = -\gamma\frac{p}{V} \tag{5–37}$$

que nos da la pendiente de las adiabáticas en el diagrama de Clapeyron. Vemos así que, para el mismo estado representado por p y V en el diagrama de Clapeyron, la pendiente de la curva correspondiente un proceso adiabático que pasa por ese estado durante la transformación es γ veces más inclinada que la de la isoterma que pasa por el mismo estado. Esto se expresa en la *fórmula de Reech*:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ad}} = \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \tag{5–38}$$

5.6.5. Transformaciones politrópicas en un gas ideal.

En esta sección veremos que las transformaciones que acabamos de analizar son casos particulares de un tipo más genérico de transformaciones, las transformaciones politrópicas (véase la sección 4.3.4).

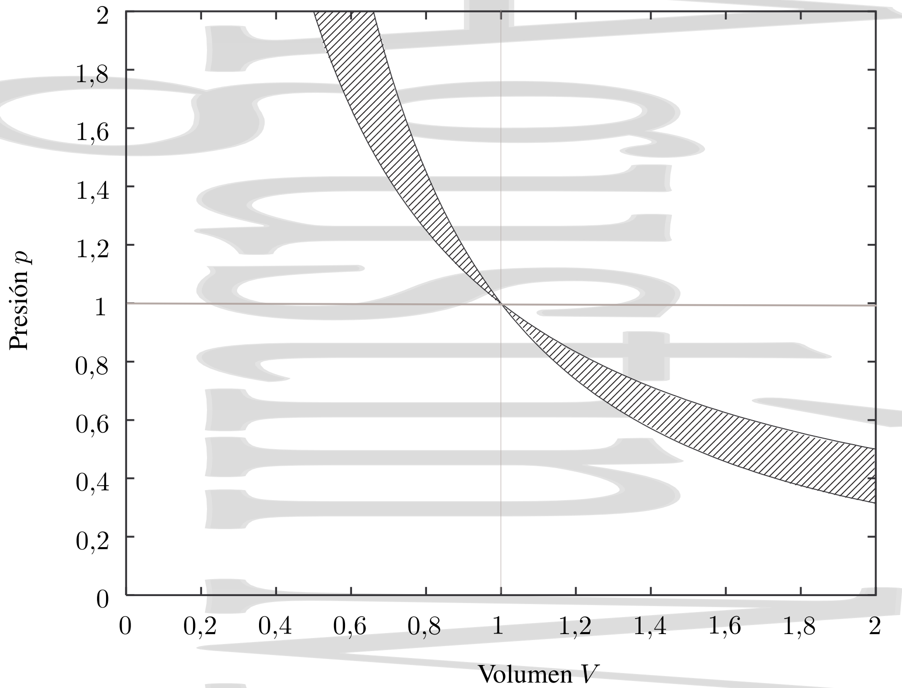


Figura 5–7: Transformaciones politrópicas para un gas ideal.

De la definición (3–23) del coeficiente de compresibilidad isotermo y de la ecuación de estado de los gases ideales $pV = nRT$ se obtuvo que, para los gases ideales, el coeficiente de compresibilidad isoterma es $\kappa = 1/p$ (5–1). Sustituyendo este valor en la ecuación (4–51) se obtiene que la pendiente de la línea que describe el proceso politrópico en un diagrama pV queda como

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{n_{\mathrm{p}}}{\kappa V} = -\frac{n_{\mathrm{p}} p}{V}$$

que se puede reescribir como

$$\frac{dp}{p} = -n_{\mathrm{p}} \frac{dV}{V}.$$

Para una transformación politrópica, n_{p} es constante, por lo que la expresión anterior se puede integrar de forma sencilla,

$$\ln p = -n_{\mathrm{p}} \ln V + \mathit{cte} \qquad \Rightarrow \qquad \ln p + n_{\mathrm{p}} \ln V = \mathit{cte} = \ln pV^{n_{\mathrm{p}}}$$

que queda como

$$pV^{n_{\mathrm{p}}} = \mathit{cte} \tag{5–39}$$

Esta es la ecuación de las transformaciones politrópicas para un gas ideal, y se le denomina *ecuación generalizada de Poisson*. Para determinados valores del índice de politropía se tiene

$$\begin{array}{lll}
n_{\mathrm{p}} = 0 & \Rightarrow & p = \mathit{cte} \quad \rightarrow \text{isobara} \\
n_{\mathrm{p}} = 1 & \Rightarrow & pV = \mathit{cte} \quad \rightarrow \text{isoterma} \\
n_{\mathrm{p}} = \gamma & \Rightarrow & pV^{\gamma} = \mathit{cte} \rightarrow \text{adiabática} \\
n_{\mathrm{p}} = \infty & \Rightarrow & V = \mathit{cte} \quad \rightarrow \text{isocora} \\
-\infty < n_{\mathrm{p}} < \infty & \Rightarrow & \text{Transformación politrópica en general}
\end{array}$$

que corresponden con algunas de las transformaciones que acabamos de analizar para gases ideales.

De la expresión $\ln p + n_{\mathrm{p}} \ln V = \mathit{cte}$ se tiene que, para los gases ideales, una transformación será politrópica si al representar gráficamente $\ln p$ frente a $\ln V$ se obtiene una recta.

Como se ve en la representación gráfica de la ecuación (5–39), en un diagrama pV (véase la figura 5–7) las líneas que describen las transformaciones politrópicas para un gas ideal que pasan por un estado de equilibrio A forman una

familia de hipérbolas que giran alrededor del punto A. Nótese que a toda politrópica que pasa por A y está en la zona sombreada (con $\gamma > n_\mathrm{p} > 1$) le corresponde una capacidad calorífica $C < 0$. Fuera de allí, la capacidad calorífica (y el calor específico) es positiva.

5.7. Mezclas de gases ideales.

Consideremos ahora una mezcla de gases ideales inertes que ocupa un volumen V y se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico a una temperatura T y a una presión p. Esta mezcla de gases ideales se comportará asimismo como un gas ideal y veremos alguna de las peculiaridades que presenta su comportamiento.

5.7.1. Ley de Dalton.

Si en la mezcla se tienen n_i moles de cada uno de los gases ideales que la componen, de forma que $n_\mathrm{t} = \sum_i n_i$ es el número total de moles de la mezcla, la ecuación de estado de dicha mezcla como un gas ideal es $pV = n_\mathrm{t}RT$ y se cumple

$$pV = n_\mathrm{t}RT = \sum_i n_i RT = n_1 RT + n_2 RT + \dots \tag{5–40}$$

quedando la presión en la forma:

$$p = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \cdots = p_1 + p_2 + \cdots = \sum_i p_i \tag{5–41}$$

al no haber reacciones químicas entre los gases que componen la mezcla. A las presiones p_1, p_2, etc... se les denomina *presiones parciales*, enunciándose la *Ley de Dalton* en la forma:

> *En una mezcla de gases ideales inertes la presión total es la suma de las presiones parciales que cada uno de los gases ejercería si estuviera solo ocupando todo el volumen de la mezcla.*

Para el gas i-ésimo $p_i V = n_i RT$ mientras que para la mezcla $pV = n_\mathrm{t}RT$. Así,

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n_\mathrm{t}} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = x_i \tag{5–42}$$

donde x_i es la *fracción molar* del gas i-ésimo, que evidentemente cumple

$$\sum_i x_i = \sum_i \frac{n_i}{\sum_i n_i} = 1$$

5.7.2. Energía interna y entalpía de una mezcla de gases ideales.

Obtengamos ahora los valores de la energía interna y la entalpía de la mezcla de gases ideales en equilibrio a presión p y temperatura T que estamos analizando. Para ello supongamos que inicialmente los gases ideales inertes de los que se compone la mezcla se encuentran en recintos separados, cada uno de ellos en equilibrio a la misma temperatura T y presión p de la mezcla y por tanto, en equilibrio entre sí aunque inicialmente no estén en contacto. En esta mezcla se tienen n_1 moles del gas 1, n_2 moles del gas 2, ..., etc. y sus energías internas molares respectivas son $u_{n_1}, u_{n_2}, \dots$.

Mientras los tabiques de separación están en pie, la energía interna total será la suma de las energías internas de cada uno de los gases ideales que componen la mezcla, $\sum n_i u_{n_i}$. Si eliminamos los tabiques de separación y permitimos que los gases ideales inertes se difundan, al estar éstos originalmente en equilibrio térmico y mecánico (se encuentran a la misma presión y temperatura) y no haber reacciones químicas (estamos tratando con gases inertes), no habrá intercambio de energía ni calorífica (calor) ni mecánica (trabajo).

Por tanto, de acuerdo con el primer principio de la Termodinámica, su energía interna total no habrá variado y la energía interna de la mezcla es la misma que en el caso hipotético de antes de la mezcla, al ser U una función aditiva, igual a la suma de las energías internas iniciales de los gases:

$$U = \sum U_i = \sum n_i u_{n_i}, \tag{5–43}$$

y, al ser la entalpía también una función aditiva, su valor será

$$H = U + pV = \sum n_i(u_{n_i} + RT) = \sum H_i = \sum n_i h_{n_i} \tag{5–44}$$

donde h_{n_i} es la entalpía molar del gas i-ésimo en las condiciones de presión y temperatura de la mezcla.

La mezcla de gases ideales que estamos analizando puede contener componentes monoatómicas y poliatómicas en distintas proporciones y como ya sabemos, éstas tienen propiedades térmicas distintas. Sin embargo, podemos definir para la mezcla las capacidades caloríficas y calores molares promedio de forma que se cumple

$$\bar{C}_V = n\bar{c}_{n_V} = \frac{dU}{dT} = \frac{\sum_i dU_i}{dT} = \sum_i C_{V_i} = \frac{\sum n_i du_{n_i}}{dT} = n_1 c_{n_{V_1}} + n_2 c_{n_{V_2}} + \dots$$

$$\bar{C}_p = n\bar{c}_{n_p} = \frac{dH}{dT} = \frac{\sum_i dH_i}{dT} = \sum_i C_{p_i} = \frac{\sum n_i dh_{n_i}}{dT} = n_1 c_{n_{p_1}} + n_2 c_{n_{p_2}} + \dots$$

y, por lo tanto los calores molares promedio quedan en la forma

$$\begin{aligned} \overline{c}_{n_V} &= x_1 c_{n_{V_1}} + x_2 c_{n_{V_2}} + \dots = \sum x_i c_{n_{V_i}} \\ \overline{c}_{n_p} &= x_1 c_{n_{p_1}} + x_2 c_{n_{p_2}} + \dots = \sum x_i c_{n_{p_i}} \end{aligned} \tag{5–45}$$

siendo x_i la fracción molar del gas i-ésimo. Así, podemos trabajar con la mezcla de gases ideales como si fuera un único gas ideal con las propiedades térmicas promedio que acabamos de definir.

Capítulo 6

El segundo principio de la Termodinámica.

Índice del capítulo

6.1. Limitaciones del primer principio. 69
6.2. Enunciados del segundo principio y su equivalencia. 70
6.3. Conversión del calor en trabajo. 73
6.3.1. El ciclo de Carnot. 73
6.3.2. Rendimiento de una máquina térmica. 75
6.4. Teorema de Carnot y su corolario. 75
6.4.1. El teorema de Carnot. 75
6.4.2. Corolario al teorema de Carnot. 77
6.5. La escala termodinámica de temperaturas. 78
6.6. Refrigeradores y bombas de calor. 79
6.6.1. Refrigerador. Eficiencia de un refrigerador. 79
6.6.2. Bombas de calor o termobombas. 80
6.7. La desigualdad de Clausius. 81
6.8. La función entropía 83
6.9. La ecuación fundamental de la Termodinámica. 85
6.10. Variaciones de entropía en procesos reversibles. 85
6.10.1. Transformaciones adiabáticas. 85
6.10.2. Transformaciones isotermas. 85
6.10.3. Transformaciones isocoras 86
6.10.4. Transformaciones isobaras. 86
6.11. El diagrama entrópico. 86
6.12. Variación de la entropía del Universo en un proceso reversible. 88
6.13. Entropía e irreversibilidad. Variación de entropía del Universo en procesos irreversibles. 88
6.14. Variación de entropía en procesos irreversibles. 90
6.14.1. Calentamiento irreversible de un cuerpo. 90
6.14.2. Expansión de Joule para un gas ideal. 90
6.14.3. Mezcla irreversible de dos líquidos. 91
6.14.4. Flujo irreversible de calor. 92

6.1. Limitaciones del primer principio.

El primer principio de la Termodinámica se limita a negar la posibilidad de que se lleven a cabo procesos en los que no se cumpla la ley de conservación de la energía, pero no impone ninguna condición acerca del sentido en que éstos se pueden realizar. Sin embargo, la experiencia nos muestra que los procesos tienen lugar de forma natural en un sentido y no en el contrario, aunque en ambos se conserve la energía. Consideremos los siguientes ejemplos:

- En un recinto cerrado se ponen en contacto térmico un cuerpo caliente y un cuerpo frío. El paso de calor desde el cuerpo frío al cuerpo caliente sería posible sin contradecir el primer principio de la Termodinámica. Éste

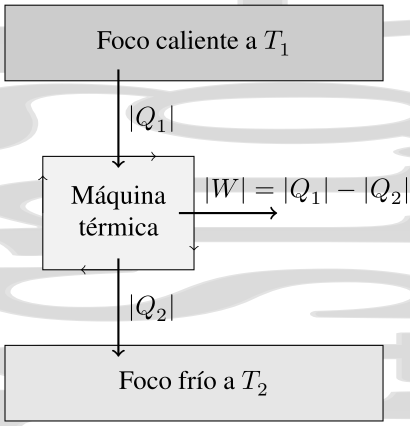


Figura 6–1: Máquina térmica que opera de forma cíclica entre dos focos térmicos a temperaturas T_1 y T_2. En un ciclo absorbe un calor $|Q_1|$ del foco caliente, cede un calor $|Q_2|$ al foco frío y realiza un trabajo mecánico igual a la diferencia $|W| = |Q_1| - |Q_2|$ entre ambos. En general las máquinas térmicas pueden operar entre más focos.

solamente exigiría que la energía absorbida por el cuerpo caliente fuera igual a la energía cedida por el cuerpo frío. Sin embargo, es evidente que al ponerlos contacto térmico esto nunca ocurre, el calor pasa espontáneamente del cuerpo caliente al cuerpo frío y las temperaturas se igualan, pero no al contrario.

- En el experimento de Joule, el gas se expande libremente frente al vacío hasta alcanzar un estado final de equilibrio en el que las presiones en los dos recintos se igualan, pero la probabilidad de que de forma espontánea el proceso se invierta es nula, aunque este proceso inverso no contradeciría el primer principio de la Termodinámica.

- Es posible aumentar la energía interna de un líquido realizando un trabajo mecánico sobre el mismo, por ejemplo por fricción mediante un agitador. Sin embargo, si la energía interna de un líquido disminuye, es imposible convertir totalmente esta energía interna en trabajo (por ejemplo una rotación del agitador) sin hacer cambios en el exterior. Aunque este proceso inverso es compatible con el primer principio de la Termodinámica, en la práctica no se puede hacer.

- En general, todo sistema aislado tiende hacia un estado de equilibrio termodinámico, pero no se observa el proceso inverso, un sistema aislado no abandona el equilibrio de forma espontánea.

6.2. Enunciados del segundo principio y su equivalencia.

Hay dos enunciados distintos del *segundo principio de la Termodinámica*, ambos basados en la experiencia. El primero fue formulado por Lord Kelvin (William Thomson) y fue posteriormente modificado por Max Planck. El segundo fue formulado por Rudolf J. Clausius. En su definición y/o al comprobar su equivalencia se utiliza el concepto de máquina térmica, dispositivo que opera de forma cíclica y que intercambia calor con cuerpos a distinta temperatura produciendo un trabajo. En la figura 6–1 se muestra de forma esquemática una máquina térmica que opera entre dos únicos focos térmicos.

Enunciado de Kelvin-Planck: *Es imposible construir una máquina tal que, operando en un ciclo, no produzca otro efecto que la extracción de calor a partir de un único cuerpo a temperatura uniforme y la realización de una cantidad equivalente de trabajo* (figura 6–2).

Esto implica que, para que se pueda realizar un trabajo, es necesario que se ceda algo de calor a un cuerpo a menor temperatura. Si esto no fuera así, sería posible por ejemplo, mover un barco extrayendo energía en forma de calor del mar y convirtiéndola completamente en trabajo (a costa de enfriar ligeramente el mar). Así pues, para que se produzca trabajo en un ciclo de una máquina térmica debe haber intercambio de calor con cuerpos a distintas temperaturas.

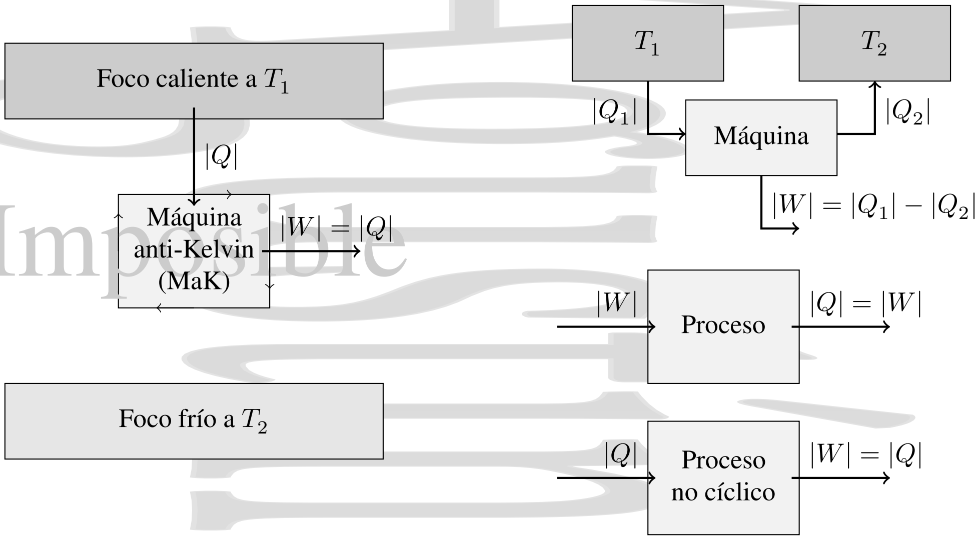


Figura 6–2: Enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio de la Termodinámica. El proceso (a) está prohibido por el enunciado de Kelvin-Planck del Segundo Principio de la Termodinámica, ya que consistiría en un proceso cíclico en el que se absorbería calor de un único cuerpo a temperatura uniforme y se convertiría íntegramente en trabajo mecánico. Sin embargo los procesos descritos en (b) no están prohibidos por el enunciado. En el primero de ellos se absorbe calor de un cuerpo caliente y se cede calor a un cuerpo frío, realizándose un trabajo mecánico igual a la diferencia entre ambos, en la forma en que trabajan las máquinas térmicas. En el segundo proceso se convierte íntegramente trabajo en calor. El tercer proceso no es cíclico, por lo que en él si es posible en determinadas circunstancias convertir íntegramente calor en trabajo, pero nunca de forma cíclica.

En esta definición hay dos palabras clave. La primera palabra clave es *ciclo*, se vuelve al estado inicial, lo que implica que la sustancia activa, el sistema que trabaja, no cambia. Es posible conseguir transformación en trabajo del calor absorbido de un único foco térmico, pero no en un ciclo. Por ejemplo, consideremos un proceso en el que se calienta de forma cuasiestática e isoterma un gas ideal, expandiéndose éste desde un volumen V_i a un volumen V_f. El trabajo efectuado sobre el gas ideal en estas condiciones es $W^{\mathrm{sobre}} = -nRT\ln(V_\mathrm{f}/V_\mathrm{i})$. Como el proceso es isotermo $\Delta U = 0$ y tendríamos $Q = -W^{\mathrm{sobre}} = W^{\mathrm{por}}$, pero esto no es un ciclo y por tanto no hay ninguna violación del segundo principio ya que el sistema ha cambiado de estado.

La segunda palabra clave es *único cuerpo*. Si el calor Q_1+Q_2 se intercambia con dos cuerpos, la máquina produciría un trabajo $W^{\mathrm{por}} = Q_1 + Q_2$, pero esto no supone necesariamente una violación del segundo principio, ya que por ejemplo Q_2 podría ser cedido por la máquina al cuerpo 2 y el trabajo ser por tanto† $|W| = |Q_1| - |Q_2|$.

El enunciado de Kelvin-Planck no prohibe que pueda convertirse completamente trabajo en calor, sino lo opuesto. Así, es posible realizar trabajo mecánico sobre un sistema y convertirlo completamente en calor, como ocurre en el rozamiento de dos discos.

Enunciado de Clausius: *Es imposible construir un dispositivo tal que no se produzca otro efecto que la transferencia de calor de un cuerpo frío a uno caliente* (figura 6–3).

Es decir, para que se produzca un flujo de calor de un cuerpo frío a un cuerpo caliente siempre debe realizarse un trabajo sobre el sistema. Si esto no fuera así, sería posible calentar las casas enfriando el suelo, sin necesidad de efectuar trabajo alguno, y por tanto sin ningún coste.

Para realizar este proceso de paso de calor de un cuerpo fría a un cuerpo caliente es necesario utilizar un *refrigerador*, es decir, una máquina que extrae calor de un cuerpo frío y lo cede a un cuerpo caliente, cuando sobre ella se realiza un trabajo.

†En la mayor parte de este capítulo utilizaremos valores absolutos explícitos de calor intercambiado y trabajo. El signo explícito o el sentido de la flecha darán el sentido de la transferencia de energía.

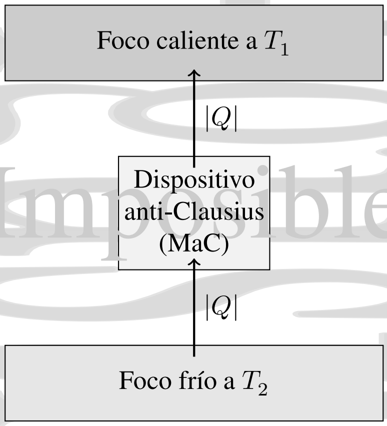


Figura 6–3: Enunciado de Clausius del segundo principio de la Termodinámica. No hay forma de hacer que el calor fluya de un cuerpo frío a uno caliente sin realizar un trabajo mecánico sobre el sistema como se hace, por ejemplo, en los refrigeradores.

Equivalencia entre los enunciados de Kelvin-Planck y Clausius del segundo principio.

Para demostrar la equivalencia entre ambos enunciados demostraremos que para cada uno de ellos, si uno no se cumpliera, automáticamente el otro tampoco se cumpliría.

$$\text{A} \Leftrightarrow \text{B} \qquad \text{(si y sólo si)} \qquad \left\{ \begin{array}{c} \text{A} \Rightarrow \text{B} \\ \Updownarrow \\ \text{no A} \Leftarrow \text{no B} \end{array} \right\} \quad \text{y} \quad \left\{ \begin{array}{c} \text{A} \Leftarrow \text{B} \\ \Updownarrow \\ \text{no A} \Rightarrow \text{no B} \end{array} \right\}$$

Primero supondremos que es el enunciado de Kelvin-Planck el falso, y después que lo es el de Clausius.

Si el enunciado de Kelvin-Planck fuera falso. Entonces podríamos construir una una máquina térmica que extrajera un calor $|Q_1|$ de un cuerpo caliente y lo transformara por completo en trabajo $|W| = |Q_1|$ en un ciclo, a la que denominamos máquina anti-Kelvin (MaK).

Hagamos que esta máquina accione un refrigerador y ajustemos los ciclos de forma que $|W|$ sea precisamente el trabajo que accione el refrigerador en un ciclo (véase la figura 6–4). Si el refrigerador extrae un calor $|Q_2|$ de un foco frío, el calor que cederá a su foco caliente será $|Q_2| + |W| = |Q_2| + |Q_1|$.

Si consideramos los dos sistemas como un todo, el conjunto actuaría como una máquina compuesta que absorbe un calor $|Q_2|$ del foco frío y cede el mismo calor $|Q_2|$ al foco caliente, máquina que no sería posible según el enunciado de Clausius del segundo principio.

Si el enunciado de Clausius fuera falso. En este caso sería posible construir un refrigerador que extraiga un calor $|Q_2|$ de un cuerpo frío y lo ceda a un cuerpo caliente en un ciclo sin que se realice trabajo alguno sobre el refrigerador (figura 6–5), ésta sería una máquina anti-Clausius (MaC).

Imaginemos una máquina térmica que opera entre los mismos dos focos térmicos, ajustada de forma que en cada ciclo suministra la misma cantidad $|Q_2|$ de calor al foco frío, a costa de absorber un calor $|Q_1|$ del foco caliente. El trabajo realizado por esta máquina en cada ciclo sería $|W| = |Q_1| - |Q_2|$.

Si consideramos a ambos como una máquina compuesta, ésta absorbería en cada ciclo una cantidad de calor $|Q_1| - |Q_2|$ del foco caliente, que se convertiría totalmente en trabajo $|W| = |Q_1| - |Q_2|$, lo que no está permitido según el enunciado de Kelvin del segundo principio. Por tanto, ambos enunciados del segundo principio de la Termodinámica son equivalentes.

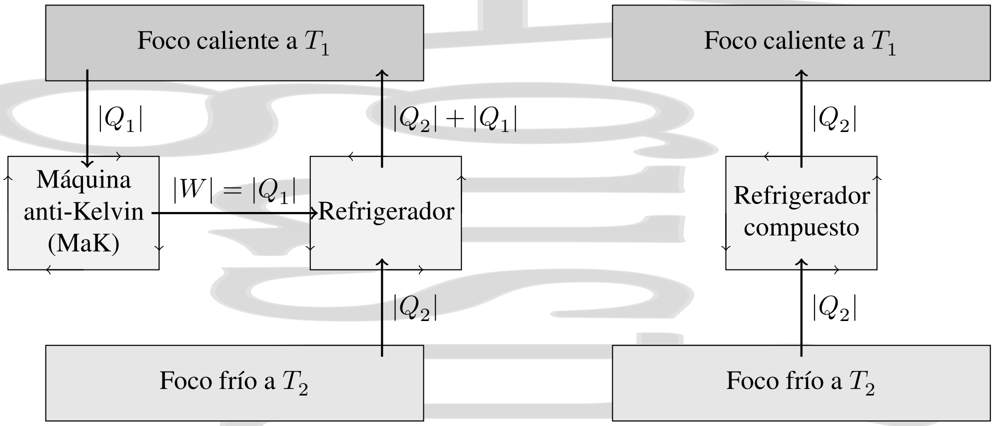


Figura 6–4: Si el enunciado de Kelvin fuera falso podríamos construir una máquina que no cumpliera el enunciado de Clausius del segundo principio de la Termodinámica. Para ello acoplaríamos la máquina anti-Kelvin con un refrigerador accionado por el trabajo realizado por ésta. La máquina compuesta resultante no estaría permitida por el enunciado de Clausius.

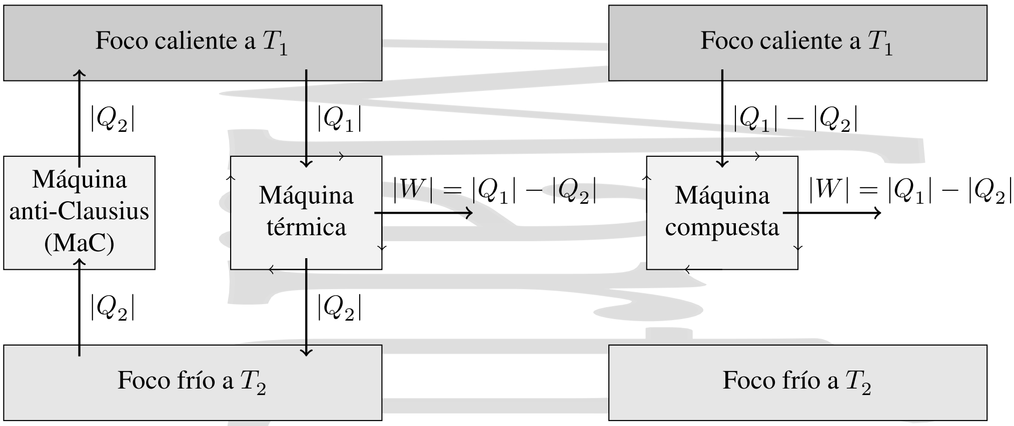


Figura 6–5: Si el enunciado de Clausius fuera falso podríamos construir una máquina que no cumpliera el enunciado de Kelvin del Segundo Principio. Para ello acoplaríamos la máquina anti-Clausius con una máquina térmica que actúa entre los mismos dos focos térmicos con su ciclo ajustado de forma que cede al foco frío una cantidad de calor igual a la que de él extrae la máquina anti-Clausius. La máquina compuesta resultante no sería posible de acuerdo con el enunciado de Kelvin del segundo principio de la Termodinámica.

6.3. Conversión del calor en trabajo.

6.3.1. El ciclo de Carnot.

Al principio del siglo XIX, cuando las máquinas de vapor se hallaban todavía en sus primeras etapas de desarrollo, existía un gran interés en cómo conseguir aumentar su eficiencia. Un gigante en este campo fue un ingeniero francés, Nicholas Léonard Sadi Carnot, quien publicó en 1824 un importantísimo artículo acerca de la obtención de trabajo mecánico a a partir de fuentes de calor. Carnot ya conocía que era posible obtener un trabajo mecánico diseñando una máquina que funcionara entre cuerpos a diferentes temperaturas (por ejemplo, la caldera y el aire circundante en el caso de una máquina de vapor). Carnot también sabía que cuando se ponen en contacto térmico directo dos cuerpos a distintas temperaturas a través de una pared diatérmica, se produce un flujo de calor desde el cuerpo caliente al cuerpo frío hasta que se alcanza el equilibrio térmico, en un proceso irreversible en el que no se produce trabajo alguno.

Carnot de dio cuenta de que ya que toda evolución hacia el equilibrio térmico podía ser utilizada para producir un trabajo, cualquier evolución hacia este equilibrio sin producción de trabajo podía considerarse como una pérdida. De este modo, una diferencia de temperaturas podía ser bien

- utilizada en producir un trabajo mecánico, o bien

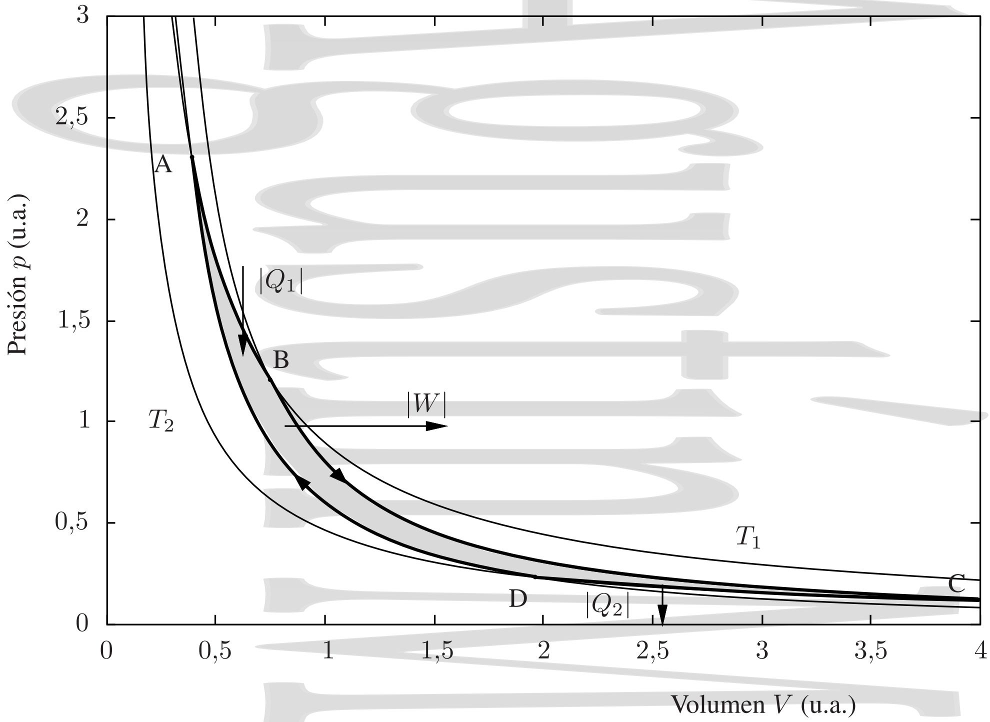
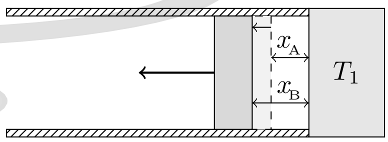


Figura 6–6: Ciclo de Carnot para un gas ideal. El ciclo de Carnot es un ciclo compuesto de dos adiabáticas reversibles y dos isotermas reversibles a las temperaturas de los focos térmicos. Para otros sistemas, el ciclo de Carnot tendrá un aspecto distinto.

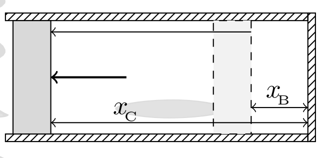
- ser disipada como perdidas en un flujo espontáneo de calor.

Su conclusión fue que una máquina térmica sería más eficiente cuando por una parte, los intercambios de calor se realizaran siempre entre cuerpos a temperaturas muy próximas (idealmente a la misma), minimizándose así el flujo irreversible de calor que no produce trabajo y cuando por la otra, los procesos sean lo menos irreversibles posible. Con estas ideas en la cabeza, diseñó una máquina térmica ideal de gran importancia, la *máquina de Carnot*, que funciona según el denominado *ciclo de Carnot*. En este ciclo, una sustancia de trabajo (por ejemplo un gas ideal) es un sistema que sufre las transformaciones descritas en la figura de forma reversible y cíclica,

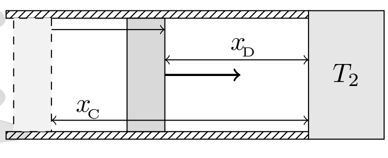
AB es una expansión *isoterma reversible* a la temperatura T_1 del foco caliente. En esta etapa, el sistema se expande de forma reversible e isoterma (manteniéndolo en contacto térmico con un foco térmico) desde un volumen inicial V_A hasta un volumen final V_B. En este proceso, el sistema absorbe una cantidad de calor $|Q_1|$ del foco caliente a la temperatura T_1 del mismo.



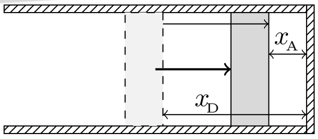
BC es una expansión *adiabática reversible*. El sistema se separa del foco térmico a temperatura T_1, se aisla adiabáticamente, y se expande de forma también adiabática hasta que alcanza un volumen V_C y una temperatura T_2. Al ser un proceso adiabático, en este tramo no hay intercambio de calor.



CD es una compresión *isoterma reversible* a la temperatura T_2 del foco frío. En esta etapa se quita la pared adiabática, quedando una pared diatérmica, y se pone el sistema en contacto térmico con un foco térmico a la temperatura T_2. En estas condiciones el sistema se comprime de forma reversible e isoterma a la temperatura T_2 del foco frío, cediendo el sistema a éste una cantidad $|Q_2|$ de calor.



DA es una compresión *adiabática reversible* de T_1 a T_2 entre los estados D y E. El sistema se separa del foco frío, se aisla adiabáticamente y se comprime hasta el estado E a la temperatura T_2, que es el estado inicial A, cerrándose el ciclo.



Hay dos cosas importantes en esta máquina de Carnot, la primera es que trabaja entre dos únicos focos térmicos y por tanto todos los intercambios de calor se realizan a una de esas dos temperaturas, la segunda es que es reversible. Si la sustancia de trabajo no fuera un gas ideal, el aspecto del ciclo de Carnot sería distinto del que se presenta en la figura 6–6, ya que ahora las ecuaciones de adiabáticas e isotermas dejarían de ser $pV^\gamma = cte$ y $pV = cte$. Como curiosidad final, comentaremos que Carnot concibió sus ideas antes de que se formulara la primera ley de la Termodinámica, utilizando el concepto del calórico para el calor.

6.3.2. Rendimiento de una máquina térmica.

Como ya hemos visto una máquina térmica genérica que opera entre dos focos térmicos puede representarse mediante el esquema de la figura 6–1. En general, el calor suministrado $|Q_1|$ y el calor cedido $|Q_2|$ no están obtenidos necesariamente de sólo dos focos térmicos. $|W|$ es el trabajo que realiza la máquina y la flecha en ésta indica que trabaja de forma cíclica.

Como una medida del trabajo que se produce en función del calor que se extrae del foco caliente, se define la *eficiencia* o *rendimiento* de una máquina térmica como el cociente entre el trabajo realizado por la máquina y el calor total absorbido del foco (o focos) caliente(s)

$$\eta^{\mathrm{mt}} = \frac{|W|}{|Q_1|}, \tag{6–1}$$

es decir, la fracción del calor absorbido del foco caliente que se convierte en trabajo en un ciclo. Aplicando la primera ley de la Termodinámica a la sustancia de trabajo en la máquina:

$$|Q_1| - |Q_2| = \Delta U + |W|$$

Como en un ciclo, $\Delta U = 0$, se tiene $|W| = |Q_1| - |Q_2|$, quedando el rendimiento:

$$\eta^{\mathrm{mt}} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \tag{6–2}$$

En un ciclo de Carnot está claro cuando se produce absorción de calor por el sistema y cuando se produce cesión ya que hay intercambio de calor con dos únicos focos térmicos a temperaturas T_1 y T_2. Como ya hemos mencionado, en el caso más general este calor se intercambiará durante el ciclo de la máquina térmica con una serie de cuerpos a distintas temperaturas. En estos ciclos más "sutiles" $|Q_1|$ es el conjunto de calores realmente absorbidos de los distintos cuerpos en cada etapa infinitesimal y $|Q_2|$ el de los calores realmente cedidos a los mismos. Nótese que algún subproceso puede incluir tanto contribuciones de absorción como de cesión de calor, que hay que separar adecuadamente.

6.4. Teorema de Carnot y su corolario.

6.4.1. El teorema de Carnot.

Carnot opinaba que las máquinas térmicas eficientes debían trabajar de una forma que fuera lo más próxima posible al ciclo de Carnot. Mediante el enunciado de Clausius del segundo principio de la Termodinámica, demostraremos el teorema de Carnot que establece que

> *Ninguna máquina que trabaja entre los mismos dos focos térmicos puede ser más eficiente que una máquina de Carnot que trabaje entre los mismos dos focos térmicos.*

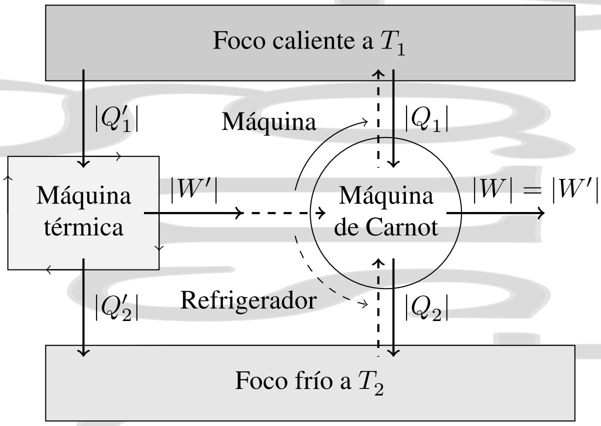


Figura 6–7: Demostración del teorema de Carnot. Como la máquina de Carnot *C* es una máquina reversible (y por tanto puede operarse como máquina térmica o como refrigerador), si hubiera una máquina térmica cuyo rendimiento fuera mayor que el de la máquina de Carnot trabajando entre los mismos dos cuerpos, con uno de los dos sentidos de funcionamiento de la máquina de Carnot la máquina compuesta no cumpliría el Segundo Principio de la Termodinámica.

Para ello, imaginemos que esa máquina térmica más eficiente existe (figura 6–7), siendo $\eta'(>\eta_{\rm C})$ su rendimiento. Esta máquina extraería un calor $|Q_1'|$ del foco caliente y realizaría un trabajo $|W'|$, cediendo un calor $|Q_2'| = |Q_1'| - |W'|$ al foco frío.

Consideremos ahora una máquina de Carnot *C* de eficiencia $\eta_{\rm C}$ que trabaja entre los mismos dos focos térmicos a temperaturas T_1 (caliente) y T_2 (fría), extrayendo un calor $|Q_1|$ del foco caliente y cediendo un calor $|Q_2|$ al foco frío. Ajustamos las condiciones del ciclo de forma que la máquina de Carnot realice el mismo trabajo que la hipotética máquina térmica más eficiente. Para la máquina de Carnot el primer principio da, para un ciclo:

$$|Q_2| = |Q_1| - |W| \tag{6–3}$$

Como hemos asumido que la máquina térmica hipotética tiene un rendimiento mayor que la máquina de Carnot, se tiene que:

$$\eta' = \frac{|W'|}{|Q_1'|} > \frac{|W|}{|Q_1|} = \eta_{\rm C} \quad (\text{con } |W'| = |W|) \tag{6–4}$$

de forma que $|Q_1| > |Q_1'|$, la máquina de Carnot necesitaría absorber más calor para producir el mismo trabajo y por tanto su rendimiento sería menor, como suponíamos al principio.

La máquina de Carnot es una máquina que funciona según un ciclo reversible, y por tanto es posible hacerla operar recorriendo este ciclo en sentido inverso, aprovechándose el trabajo producido por la máquina térmica más eficiente para accionar el refrigerador de Carnot (véase la figura 6–7(b)). Este refrigerador absorbería un calor $|Q_2|$ del foco frío y cedería un calor $|Q_1|$ al foco caliente. Podemos considerar el conjunto como una máquina compuesta que absorbe un calor del foco frío

$$Q_2^{\rm tot} = |Q_2| - |Q_2'| = (|Q_1| - |W|) - (|Q_1'| - |W'|) = |Q_1| - |Q_1'| = Q_1^{\rm tot} > 0, \tag{6–5}$$

calor que es positivo al ser $|Q_1| > |Q_1'|$, es decir se trata de un calor neto absorbido del foco frío. De esta forma, se cedería la misma cantidad de calor $|Q_1| - |Q_1'|$ al foco caliente sin que se realizase trabajo alguno, lo que está en contra del enunciado de Clausius del segundo principio de la termodinámica. Por tanto, esta máquina no puede existir y no puede ocurrir que, para los mismos dos focos térmicos, $\eta' > \eta_{\rm C}$, quedando probado el teorema. Así, para una máquina real que opera entre los mismos dos focos térmicos que la máquina de Carnot:

$$\eta \leq \eta_{\rm C} \tag{6–6}$$

Es decir, el rendimiento de una máquina de Carnot es el máximo rendimiento que puede tener una máquina térmica que trabaja entre dos focos térmicos a las temperaturas dadas. Este resultado es particularmente aplicable al caso de una máquina térmica irreversible que trabaja entre los mismos dos focos térmicos que una máquina de Carnot, siendo el rendimiento de la máquina térmica irreversible siempre menor que el de la máquina de Carnot que opera entre los mismos focos.

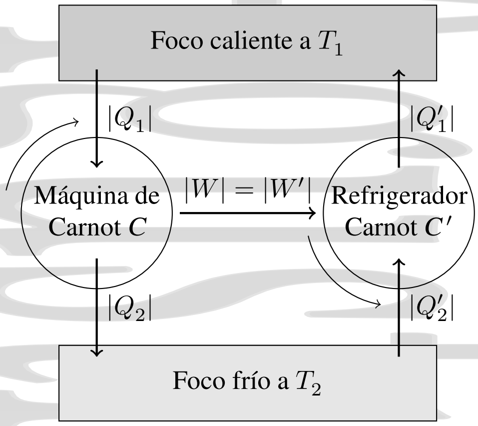


Figura 6–8: Corolario al teorema de Carnot: todas las máquinas térmicas que operan según un ciclo de Carnot entre los mismos dos focos térmicos tienen el mismo rendimiento.

6.4.2. Corolario al teorema de Carnot.

Una consecuencia inmediata del teorema de Carnot es el siguiente corolario al mismo:

> *Todas las máquinas de Carnot que trabajan entre los mismos dos focos térmicos tienen el mismo rendimiento.*

Para demostrar esto, imaginemos dos máquinas de Carnot, C y C', que trabajan entre los mismos dos focos térmicos con los ciclos ajustados de forma que el trabajo producido por una es empleado por la otra que actúa como un refrigerador.

Estudiemos en primer lugar que ocurriría *si C actúa como máquina térmica y C′ como refrigerador.* Observando el sistema en conjunto, al no haber trabajo se tiene que, para que el enunciado de Clausius se satisfaga, deberá de cumplirse que el calor total neto intercambiado con el foco caliente sea positivo, es decir que haya absorción neta de calor del foco caliente, es decir que:

$$Q_1^{\mathrm{tot}} = |Q_1| - |Q'_1| \geq 0$$

de donde se deduce que, para que el calor fluya del cuerpo caliente al cuerpo frío en la máquina compuesta, se debe cumplir que:

$$\eta_{\mathrm{C}} = \frac{|W|}{|Q_1|} \leq \frac{|W|}{|Q'_1|} = \eta'_{\mathrm{C}} \tag{6–7}$$

al ser $|Q_1| \geq |Q'_1|$.

Estudiemos ahora que ocurriría *si C actúa como refrigerador y C′ como máquina térmica.* En este caso, se tiene que, para que el calor fluya del cuerpo caliente al cuerpo frío y el segundo principio de la Termodinámica se satisfaga, al no haber trabajo debe de cumplirse que haya una absorción neta de calor del cuerpo caliente y una cesión neta de calor al cuerpo frío, es decir, el calor total intercambiado con el cuerpo caliente será:

$$Q_1^{\mathrm{tot}} = |Q'_1| - |Q_1| \geq 0$$

y por tanto

$$\eta_{\mathrm{C}} = \frac{|W|}{|Q_1|} \geq \frac{|W|}{|Q'_1|} = \eta'_{\mathrm{C}} \tag{6–8}$$

Así, cuando esta máquina compuesta actúa en un sentido, el rendimiento de la máquina C es mayor o igual que el rendimiento de la máquina C', mientras que cuando actúa en el sentido contrario, es el rendimiento de la máquina C' el que es mayor o igual que el rendimiento de la máquina C. La única posibilidad de conjugar ambas condiciones es que ambos sean iguales,

$$\eta_{\mathrm{C}} = \eta'_{\mathrm{C}} \tag{6–9}$$

Es inmediato extender este resultado a cualquier máquina térmica reversible que trabaje entre los mismos dos focos térmicos, ya que si ésta sólo puede intercambiar calor con estos dos focos a sus temperaturas, esta máquina sólo puede ser una máquina de Carnot.

6.5. La escala termodinámica de temperaturas.

Acabamos de ver que la eficiencia de una máquina de Carnot que opera entre dos focos es independiente de la sustancia de trabajo y depende solamente de las temperaturas de los focos. Esto nos permite definir una escala de temperaturas que es independiente del material utilizado en la medida, condición importante a la hora de definir una escala de temperaturas.

Aquí, utilizaríamos como variable termométrica el rendimiento de un ciclo de Carnot. Así, definimos la temperatura termodinámica T de modo que las temperaturas T_1 y T_2 de los focos caliente y frío están, para un ciclo de Carnot, relacionadas en la forma:

$$\eta_{\rm C} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \qquad (6\text{–}10)$$

que, comparando con la definición anterior de rendimiento nos da, que para un ciclo de Carnot:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{|Q_1|}{|Q_2|} \qquad (6\text{–}11)$$

Estudiemos ahora un ciclo de Carnot para un gas ideal. Hasta que comprobemos que son equivalentes denominaremos $T_{\rm g}$ a la temperatura medida en la escala de los gases ideales que hemos utilizado hasta ahora, y T a la temperatura termodinámica. Si el ciclo se recorre en el sentido correspondiente a una máquina térmica de Carnot, se tiene que en el tramo isotermo a temperatura $T_{\rm g_1}$ el calor intercambiado es:

$$|Q_1| = \left|Q_{{\rm AB}_{T_{\rm g_1}}}\right| = \left|W_{{\rm AB}_{T_{\rm g_1}}}\right| = nRT_{\rm g_1}\ln\frac{V_{\rm B}}{V_{\rm A}} = nRT_{\rm g_1}\ln\frac{p_{\rm A}}{p_{\rm B}}$$

mientras que para el tramo isotermo a temperatura $T_{\rm g_2}$ el calor intercambiado es, en valor absoluto:

$$|Q_2| = \left|Q_{{\rm CD}_{T_{\rm g_2}}}\right| = \left|W_{{\rm CD}_{T_{\rm g_2}}}\right| = nRT_{\rm g_2}\ln\frac{V_{\rm C}}{V_{\rm D}} = nRT_{\rm g_2}\ln\frac{p_{\rm D}}{p_{\rm C}}$$

donde aparece $\ln(V_{\rm C}/V_{\rm D})$ en vez de $\ln(V_{\rm D}/V_{\rm C})$ para que aparezca el módulo del trabajo. Así, el cociente Q_1/Q_2 queda:

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = -\frac{T_{\rm g_1}}{T_{\rm g_2}}\frac{\ln V_{\rm B}/V_{\rm A}}{\ln V_{\rm D}/V_{\rm C}} = \frac{T_{\rm g_1}}{T_{\rm g_2}}\frac{\ln V_{\rm B}/V_{\rm A}}{\ln V_{\rm C}/V_{\rm D}} \qquad (6\text{–}12)$$

Como tanto BC como DA son adiabáticas para las que se cumple $T_{\rm g}V^{\gamma-1} = cte$, tenemos que:

$$\text{BC} \rightarrow T_{\rm g_B}V_B^{\gamma-1} = T_{\rm g_C}V_{\rm C}^{\gamma-1} \quad \Rightarrow \quad T_{\rm g_1}V_{\rm B}^{\gamma-1} = T_{\rm g_2}V_{\rm C}^{\gamma-1}$$

$$\text{DA} \rightarrow T_{\rm g_D}V_{\rm D}^{\gamma-1} = T_{\rm g_A}V_{\rm A}^{\gamma-1} \quad \Rightarrow \quad T_{\rm g_2}V_{\rm D}^{\gamma-1} = T_{\rm g_1}V_{\rm A}^{\gamma-1}$$

Si dividimos entre sí ambas ecuaciones, se tiene:

$$\frac{T_{\rm g_1}}{T_{\rm g_1}}\frac{V_{\rm B}^{\gamma-1}}{V_{\rm A}^{\gamma-1}} = \frac{T_{\rm g_2}}{T_{\rm g_2}}\frac{V_{\rm C}^{\gamma-1}}{V_{\rm D}^{\gamma-1}} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{V_{\rm B}}{V_{\rm A}}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_{\rm C}}{V_{\rm D}}\right)^{\gamma-1} \quad \Rightarrow \quad \frac{V_{\rm B}}{V_{\rm A}} = \frac{V_{\rm C}}{V_{\rm D}}$$

luego,

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_{\rm g_1}}{T_{\rm g_2}}\frac{\ln V_{\rm B}/V_{\rm A}}{\ln V_{\rm C}/V_{\rm D}} = \frac{T_{\rm g_1}}{T_{\rm g_2}} \qquad (6\text{–}13)$$

que a su vez debe ser igual al cociente T_1/T_2 por la definición de temperatura termodinámica. Esto implica que las temperaturas medidas en ambas escalas deben ser proporcionales entre sí, en la forma $T_{\rm g} = aT$. Pero si imponemos que la temperatura medida en ambas escalas sea la misma en el punto triple del agua, se tiene que no sólo deben ser proporcionales, sino que además deben ser iguales (con $a = 1$). Así,

$$T_{\rm g} \equiv T, \tag{6–14}$$

y *las escalas de temperaturas termodinámica y de los gases ideales son idénticas*. Por este motivo se utiliza como referencia de temperaturas la temperatura medida en la escala de los gases ideales, aunque el termómetro patrón sea algo tan rebuscado como el termómetro de gas a volumen constante.

Nótese que todo esto también se podría haber planteado al revés; partiendo del cálculo anterior para un ciclo de Carnot en un gas ideal se obtiene (6–13), que se sustituye en la ecuación (6–2) obteniéndose (6–10). Así, una vez que se ve que el rendimiento de una máquina de Carnot puede expresarse de esa forma en función de las temperaturas de los focos, se tiene una función termométrica alternativa (6–10) en función de la variable termométrica rendimiento de un ciclo de Carnot.

6.6. Refrigeradores y bombas de calor.

6.6.1. Refrigerador. Eficiencia de un refrigerador.

Los *refrigeradores* o *máquinas frigoríficas* son máquinas térmicas en las que el sistema que evoluciona vuelve a su estado inicial después de que se haya realizado un trabajo sobre ellas, se haya absorbido un calor $|Q_2|$ de un foco frío a una temperatura T_2 y se haya cedido un calor $|Q_1|$ a un foco caliente a una temperatura T_1 como se muestra en la figura 6–9. Como en un ciclo, $\Delta U = 0$, el trabajo realizado sobre el sistema es:

$$|Q_1| - |Q_2| = |W|$$

Se define la *eficiencia de un refrigerador* como:

$$\eta^{\rm rf} = \frac{|Q_2|}{|W|} = \frac{|Q_2|}{|Q_1| - |Q_2|} \tag{6–15}$$

Ciclo de Carnot inverso para un gas ideal. Una máquina frigorífica de Carnot sigue el mismo ciclo de Carnot, pero recorrido en sentido inverso al de la máquina térmica, como se muestra en la figura 6–9, realizándose un trabajo neto sobre el sistema. Las etapas de este proceso son las siguientes:

AB Compresión adiabática.

BC Compresión isoterma a una temperatura T_1 con cesión de un calor $|Q_1|$ a un foco caliente.

CD Expansión adiabática.

DA Expansión isoterma a una temperatura T_2 con absorción de un calor $|Q_2|$ del foco frío.

Como para un ciclo de Carnot reversible, $|Q_1|/T_1 = |Q_2|/T_2$, la eficiencia de un frigorífico que trabaje según un ciclo de Carnot invertido es:

$$\eta^{\rm rf}_{\rm C} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \tag{6–16}$$

Esta eficiencia del refrigerador de Carnot es a menudo mayor que la unidad, ya que con frecuencia $T_2 > T_1 - T_2$. Esto no debe sorprender, ya que esta eficiencia no está definida de la misma forma que el rendimiento de la máquina de Carnot.

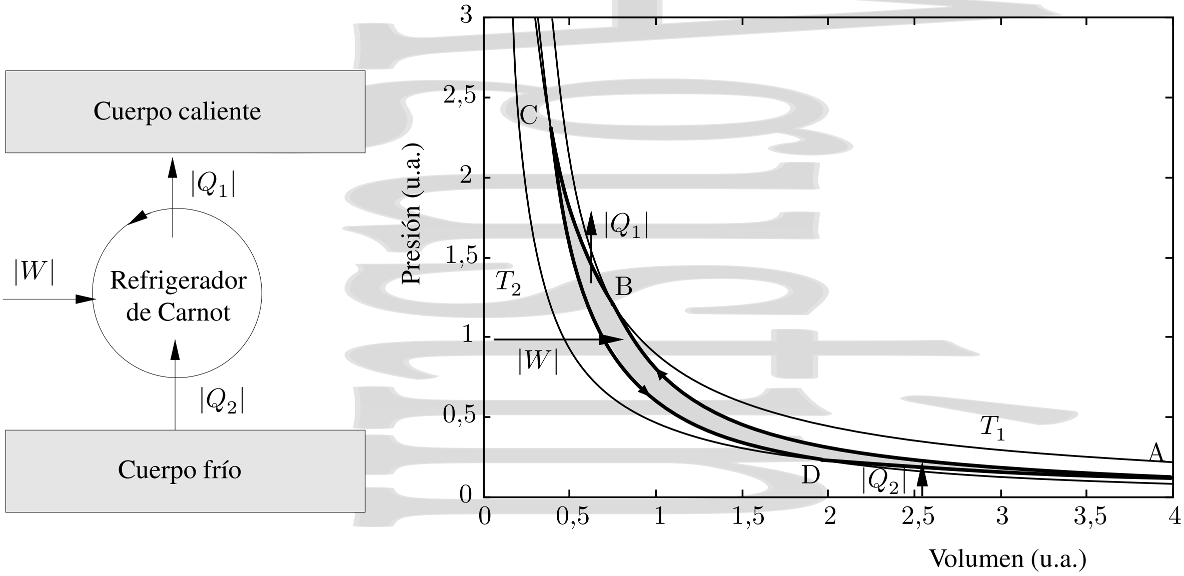


Figura 6–9: Ciclo de un refrigerador de Carnot para un gas ideal. Para otros sistemas la forma del ciclo cambiará. En un ciclo de refrigeración entre dos focos térmicos a temperaturas T_1 y T_2 se realiza un trabajo $|W|$ sobre la máquina, se extrae un calor $|Q_2|$ del foco frío y se cede la suma de ambos $|Q_1| = |W| + |Q_2|$ al foco caliente.

Así, una buena máquina frigorífica es la que extrae mucho calor del foco frío a expensas de poco trabajo externo. Esto ocurre cuando las temperaturas T_1 y T_2 están próximas. Cuando están muy separadas, la eficiencia disminuye. En cualquier caso, el fluido restituye a la fuente caliente el calor tomado de la fuente fría aumentado en el equivalente calorífico del trabajo recibido.

Para un refrigerador doméstico típico, operando entre una temperatura interna de $-3°\mathrm{C}$ (270 K) y una temperatura de la habitación de $24°\mathrm{C}$ (297 K), se tendría una eficiencia $\eta^{\mathrm{rf}} = 10$ si funcionara según un ciclo reversible de Carnot. Es decir, se necesitaría 1 julio de trabajo externo para extraer 10 julios de calor del foco frío. Si la temperatura del foco frío fuera muy baja, por ejemplo, $T_2 \simeq 1\,\mathrm{K}$, la eficiencia sería $\eta^{\mathrm{rf}} = 1/296$. Para extraer un julio de calor del foco frío serían necesarios 296 julios de trabajo externo realizado sobre la máquina. Esto da una idea de lo difícil que es llegar al cero absoluto.

6.6.2. Bombas de calor o termobombas.

Una aplicación muy interesante de lo anteriormente visto son las denominadas *bombas de calor*. La experiencia muestra que la parte posterior de un refrigerador en funcionamiento se calienta. Imaginemos el refrigerador colocado al revés, con el fin de aprovechar el calor que disipa el intercambiador de calor posterior para calentar un recinto a costa de enfriar otro (el interior del frigorífico o la calle, por ejemplo). En esto, optimizado, es en lo que consiste una bomba de calor.

Definimos la *eficiencia de una bomba de calor* η^{bc} como una medida de lo bueno que es el sistema calentando, en la forma:

$$\eta^{\mathrm{bc}} = \frac{|Q_1|}{|W|} = \frac{|Q_1|}{|Q_1| - |Q_2|} \qquad (6\text{–}17)$$

es decir, el cociente entre el calor suministrado al cuerpo caliente (lo que se quiere obtener del dispositivo) y el trabajo requerido para ello (lo que cuesta obtenerlo). Para una bomba de calor que funcionara según el ciclo de Carnot inverso.

$$\eta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{bc}} = \frac{Q_1}{|W|} = \frac{|Q_1|}{|Q_1| - |Q_2|} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{1}{1 - T_2/T_1} \qquad (6\text{–}18)$$

Un caso típico podría ser un sistema con $T_1 = 293\,\mathrm{K}$ y $T_2 = 273\,\mathrm{K}$. Esto daría, para una bomba de calor de Carnot,

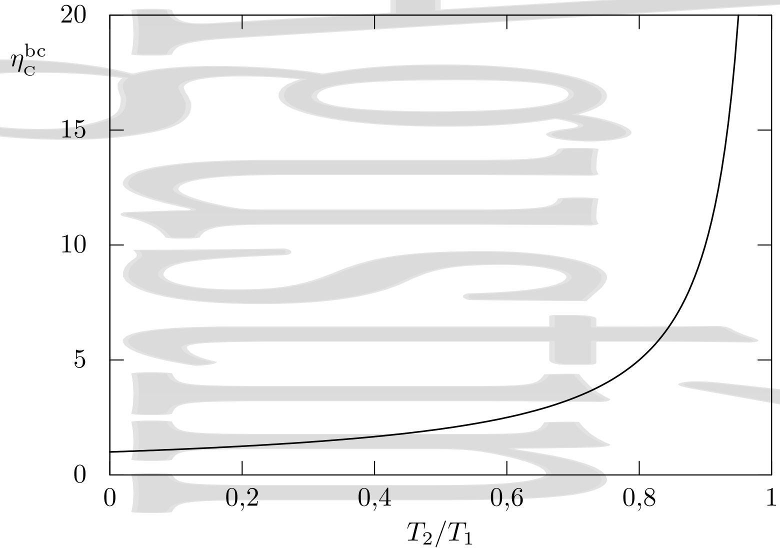


Figura 6–10: Eficiencia de una bomba de calor de Carnot.

un rendimiento $\eta_C^{bc} = 14{,}6$, es decir obtendríamos 14,6 julios de calor por cada julio de trabajo que se efectúa sobre el sistema (para esta bomba de calor de Carnot).

Las bombas de calor reales tienen rendimientos $\eta^{bc} \sim 3-4$ y su desventaja principal es su mayor coste de instalación y mantenimiento frente a los sistemas eléctricos (para los que $\eta^{el} = |Q| / |W| = 1$), ya que aparte de la construcción del aparato, hay que poner un buen intercambiador en el foco frío[†] para conseguir un buen funcionamiento (en ocasiones, incluso tender tubos bajo tierra para enfriar un jardín y calentar la casa). Por ello su uso ha estado limitado hasta hace poco tiempo a grandes instalaciones. Ejemplos de lugares donde funcionan bombas de calor desde hace tiempo son el Festival Hall de Londres, con una bomba de calor entre el edificio y el Támesis, o el edificio central del Instituto Politécnico de Zürich (ETH), que utiliza una bomba de calor entre el río Limmat y el edificio.

Representando gráficamente la eficiencia de una bomba de calor frente al cociente T_2/T_1, se tiene el resultado de la figura 6–10. La eficiencia aumenta cuando las temperaturas de los focos caliente y frío están próximas. Así, una bomba de calor funcionará mejor cuando se utiliza para un calentamiento de fondo, obteniéndose el punto final con otras fuentes convencionales, ya que su eficiencia es mayor cuando calle y recinto a calentar están ambos fríos (realmente a temperaturas próximas) y disminuye cuando el recinto se va calentando.

6.7. La desigualdad de Clausius.

La desigualdad de Clausius es un teorema importantísimo que lleva a la definición de entropía. Consideremos un sistema que realiza una transformación cíclica de forma que al final del ciclo, vuelve al mismo estado. En el sistema que analizamos, en último extremo, el calor que da lugar a los cambios es suministrado por un único foco térmico principal que se encuentra a una temperatura T_0.

Cambiamos en primer lugar el estado de la sustancia de trabajo desde uno inicial a una temperatura T_n a un estado a una temperatura muy próxima T_1 poniéndola en contacto térmico con un foco térmico auxiliar a dicha temperatura T_1 en un proceso en el que se produce una transferencia de calor δQ_1 a la sustancia activa.

Para que el estado del foco térmico auxiliar a temperatura T_1 no cambie imaginemos una máquina de Carnot C_1 que opera entre el foco térmico principal a temperatura T_0 y el foco térmico auxiliar a temperatura T_1 (véase la figura 6–11).

[†] En caso contrario, el foco frío no se comportaría como tal foco, sino que se enfriaría rápidamente disminuyendo la eficiencia de la bomba de calor, al hacerse las temperaturas más diferentes.

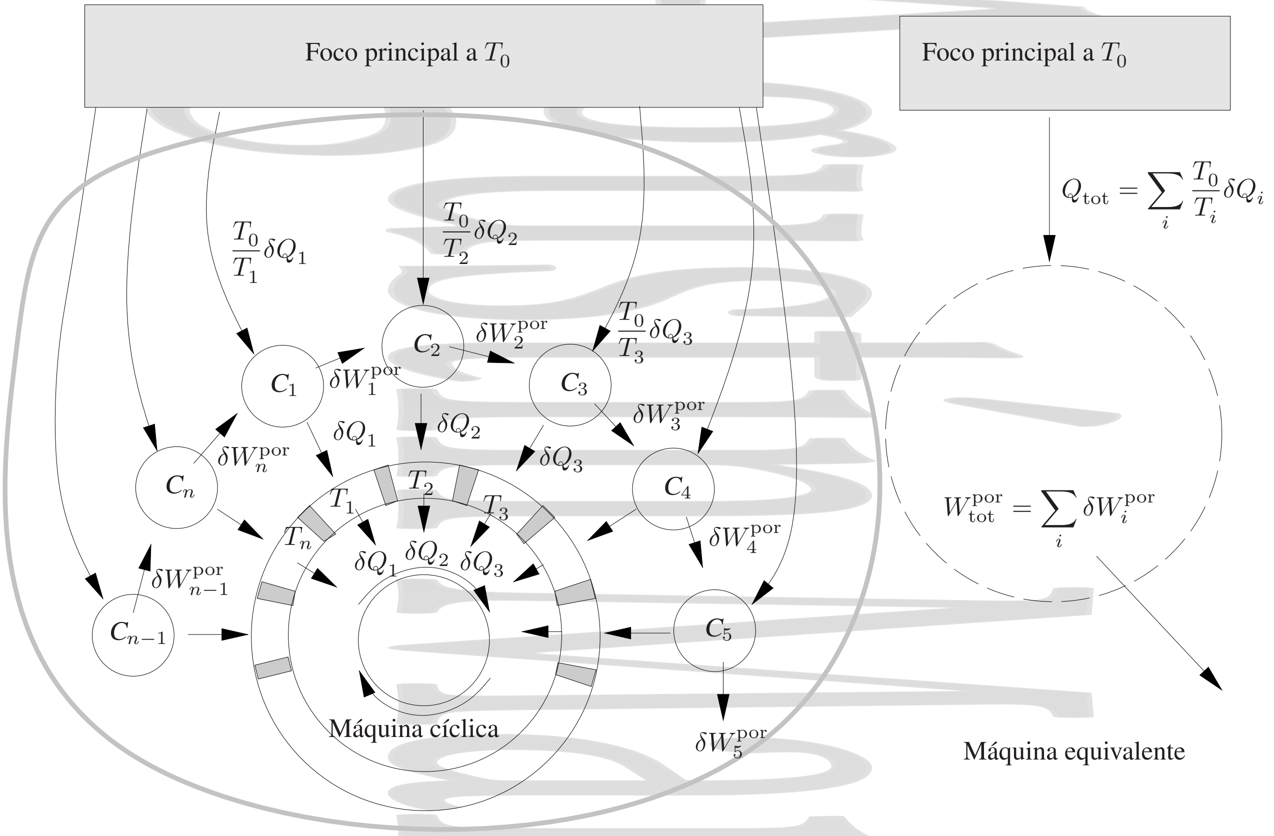


Figura 6–11: La desigualdad de Clausius. En toda máquina cíclica debe cumplirse $\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \leq 0$, donde T_i son las temperaturas de los focos térmicos auxiliares.

Esta máquina está ajustada de forma que intercambia la misma cantidad de calor δQ_1 con el foco térmico auxiliar a temperatura T_1 para dejarlo inalterado. En este proceso, la máquina de Carnot C_1 recibe un calor $(T_0/T_1)\delta Q_1$ del foco térmico principal a temperatura T_0, cede un calor δQ_1 al foco auxiliar y realiza un trabajo $\delta W_1^{\rm por}$.

El proceso se repite cuando se hace pasar la sustancia de trabajo de la temperatura T_1 a la temperatura T_2 con la ayuda de una segunda máquina de Carnot C_2 y de un nuevo foco auxiliar a temperatura T_2, y así sucesivamente hasta completar el ciclo a la temperatura T_n.

Consideremos ahora el sistema compuesto de la sustancia de trabajo, todas las máquinas de Carnot y todos los focos térmicos auxiliares. Al final del ciclo:

1. Al tratarse de un ciclo, todo en el sistema compuesto está como al principio y por tanto $\Delta U = 0$.
2. Se ha suministrado al sistema compuesto un calor $Q_{\rm tot} = \sum_i \frac{T_0}{T_i}\delta Q_i$.
3. La máquina compuesta, como un sistema único, ha realizado un trabajo $W_{\rm tot}^{\rm por} = \sum_i \delta W_i^{\rm por}$ sobre el exterior.

lo que iría contra el enunciado de Kelvin del segundo principio, salvo que $Q_{\rm tot}$ corresponda a un calor neto cedido por la máquina térmica cíclica al foco caliente (que daría $Q_{\rm tot} < 0$) y $W_{\rm tot}$ corresponda a un trabajo neto realizado sobre la máquina térmica (y por tanto $-W^{\rm por} = W^{\rm sobre} > 0$). En conclusión, se saca que $Q_{\rm tot} = W_{\rm tot}^{\rm por} = -W_{\rm tot}^{\rm sobre} \leq 0$ y que, por tanto

$$T_0 \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \text{o} \quad \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \leq 0 \tag{6–19}$$

que para un ciclo de infinitas etapas quedaría, en el límite infinitesimal,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \tag{6–20}$$

relación conocida como *desigualdad de Clausius*. El círculo en la integral indica que el ciclo se cierra, que estamos en un proceso cíclico. Hay dos puntos importantes a destacar en esta desigualdad:

1. *La temperatura T que aparece en la desigualdad es la temperatura de los focos térmicos auxiliares* que suministran calor a la sustancia activa y que se encuentran a temperaturas $T_1, T_2, \ldots, T_n$. Es decir, es la temperatura de las fuentes externas de calor. En el caso general, el ciclo puede tener etapas irreversibles y por tanto, ser irreversible. En las etapas irreversibles los intermedios del sistema no serán estados de equilibrio y, por tanto la temperatura del sistema en general no estará definida en los mismos, aunque sí lo esté la de los focos auxiliares.

2. Si el ciclo es reversible, al efectuarlo en el sentido contrario, se tendría que si en el sentido anterior Q y W^{por} deben ser negativos o cero, al cambiar el sentido del ciclo se tendría $Q, W^{\text{por}} \geq 0$, obteniéndose

$$\oint_{\text{ciclo}} \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

en contradicción con el segundo principio de la Termodinámica. Para que ambas expresiones se satisfagan a la vez, debe cumplirse que para un ciclo reversible

$$\oint_{\text{ciclo}}^{\text{rev}} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0.$$

En este caso concreto del ciclo reversible, la temperatura T del sistema y de los focos externos coincide en cada momento, ya que para que sea reversible todos los intercambios de calor entre el sistema y los focos térmicos auxiliares debe realizarse a la misma temperatura, la temperatura común.

6.8. La función entropía

Consideremos un sistema que evoluciona de forma reversible desde un estado inicial i a un estado final f por el camino A como se muestra en la figura 6–12. Consideremos asimismo un segundo proceso en el que el sistema evoluciona, de forma también reversible, desde el estado f al estado original i por un segundo camino B de forma que, al considerar los dos procesos en conjunto, se tiene un ciclo. Como este ciclo es reversible, la desigualdad de Clausius nos da

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

con el subíndice rev que insiste en la reversibilidad. En este caso, al tratarse de un proceso reversible, la temperatura que aparece en la expresión anterior es a la vez la temperatura de los focos térmicos y del sistema, ya que ambas coinciden. Esta integral al ciclo puede descomponerse en dos partes, una para la parte iAf y otra para la parte fBi,

$$\int_{\text{i(A)}}^{\text{f}} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} + \int_{\text{f(B)}}^{\text{i}} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}. = 0$$

Como todo el ciclo es reversible, cada una de los partes lo será, y se puede escribir

$$\int_{\text{i(B)}}^{\text{f}} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = -\int_{\text{f(B)}}^{\text{i}} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T},$$

que da inmediatamente

$$\int_{\text{i(A)}}^{\text{f}} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int_{\text{i(B)}}^{\text{f}} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}. \tag{6–21}$$

Este resultado implica que, para un proceso reversible, la expresión $\int_{\text{i}}^{\text{f}} \delta Q_{\text{rev}}/T$ no depende más que de los estados inicial y final, pero no del camino a través del que se realiza el proceso. Esta función se comporta como una función

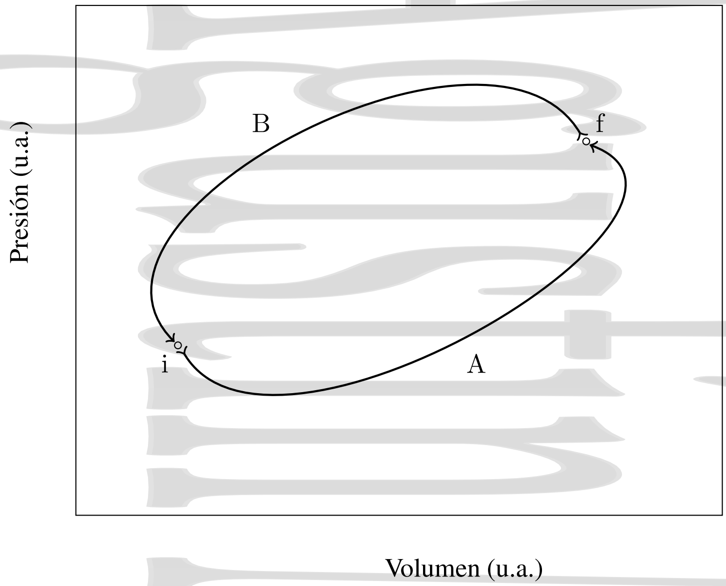


Figura 6–12: Ciclo reversible utilizado para introducir la función entropía. A través de cualquier proceso reversible entre los estados i y f, la integral $\int_{\mathrm{i}}^{\mathrm{f}} \frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T}$ tiene el mismo valor y por tanto puede considerarse como la variación de una función de estado.

de estado cuya variación entre un estado inicial i y un estado final f no depende más que de esos estados y viene dada por la integral $\int_{\mathrm{i}}^{\mathrm{f}} \delta Q_{\mathrm{rev}}/T$ para un proceso reversible entre dichos estados. Denominaremos *entropía*[†] a esta función cuya variación viene dada por la integral anterior para un proceso reversible entre los estados inicial y final y la representaremos por la letra S. Así, la variación de entropía se expresa como

$$S_{\mathrm{f}} - S_{\mathrm{i}} = \Delta S = \int_{\mathrm{i}}^{\mathrm{f}} \frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T} \tag{6–22}$$

donde solamente se han definido variaciones de entropía. La entropía tiene un significado microscópico[‡] dado por la teoría cinética, donde se obtienen valores absolutos de entropía, en vez de los valores relativos que se pueden calcular a partir de lo que hemos visto aquí.

Si el proceso es un proceso infinitesimal en el que los estados inicial y final están infinitamente próximos, la variación de entropía viene dada por

$$dS = \frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T}, \tag{6–23}$$

donde dS es una diferencial exacta. Recordemos que, aunque dS sea una diferencial exacta, δQ_{rev} no lo es, ya que depende del proceso,

$$\oint \delta Q_{\mathrm{rev}} = Q_{\mathrm{rev}} \neq 0.$$

[†] Un detalle muy importante que no debe olvidarse, esta variación de entropía está definida como la integral anterior *para un proceso reversible*. Para obtener su variación en un proceso irreversible es necesario buscar un proceso reversible que lleve al sistema desde el mismo estado inicial al mismo estado final. De hecho, para un proceso irreversible la temperatura T del sistema no estaría definida. Es importante no confundir esta expresión de la variación de entropía con la expresión general de la desigualdad de Clausius, ya que en esta última la temperatura que aparece es la temperatura de los focos térmicos externos, y sólo coincide con la del sistema, que es la que aparece en la definición de la variación de entropía cuando el proceso es reversible.

[‡] El significado microscópico de la entropía viene dado por la mecánica estadística y está relacionado con el número de estados microscópicos que pueden dar un mismo estado macroscópico. Si denominamos Ω a ese número de estados microscópicos que pueden dar el estado macroscópico, la entropía del estado macroscópico se define como

$$S = k_{\mathrm{B}} \ln \Omega$$

donde k_{B} es la constante de Boltzmann.

En el sistema internacional de unidades, la entropía se mide en julios/Kelvin (J/K), unidad a la que también se conoce como *Clausius*. Asimismo se definen también entropías específicas y molares,

$$s = \frac{S}{m} \qquad \text{y} \qquad s_n = \frac{S}{n}, \tag{6–24}$$

de forma similar a otras magnitudes extensivas.

6.9. La ecuación fundamental de la Termodinámica.

Combinando el primer y el segundo principio de la Termodinámica obtendremos una ecuación muy importante en la misma. Para ello recordemos que el primer principio se escribe, en forma diferencial, como

$$dU = \delta Q + \delta W^{\text{sobre}} = \delta Q - \delta W^{\text{por}}, \tag{4–23}$$

expresión que es válida para todo tipo de procesos, sean éstos reversibles o irreversibles. Para un proceso reversible infinitesimal en un sistema pVT se cumple que $\delta W^{\text{sobre}} = -pdV$ mientras que el calor se escribe como $\delta Q = TdS$ a partir de la ecuación (6–23). Así, para un proceso reversible infinitesimal podemos escribir

$$TdS = dU + pdV. \tag{6–25}$$

Esta ecuación es la denominada *ecuación fundamental de la Termodinámica* o *identidad termodinámica* y, aunque la hemos obtenido para un proceso reversible, es en realidad válida para todo tipo de procesos termodinámicos, tanto reversibles como irreversibles. La razón de esto es que todas las magnitudes que aparecen en esta ecuación son bien variables termodinámicas o bien funciones de estado cuyo valor está unívocamente determinado en los estados inicial (p, T) y final $(p + dp, T + dT)$ del proceso infinitesimal. Por tanto dU, dS y dV son fijas y no dependen del proceso que tiene lugar entre los dos puntos.

Hay que mencionar que en la ecuación (6–25) hemos incluido únicamente trabajo de volumen. En un caso general habría que incluir también otros tipos de trabajo que pudieran realizarse sobre el sistema. Asimismo hemos considerado únicamente sistemas cerrados en los que la masa se mantiene constante. En caso contrario hubiéramos debido añadir un término asociado al *potencial químico*.

6.10. Variaciones de entropía en procesos reversibles.

6.10.1. Transformaciones adiabáticas.

Como en una transformación adiabática el calor intercambiado δQ es cero, la variación de entropía es

$$\Delta S_{\text{ad}} = (S_{\text{f}} - S_{\text{i}})_{\text{ad}} = \int_{\text{i}}^{\text{f}} \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow S_{\text{ad}} = cte \tag{6–26}$$

Los procesos adiabáticos *reversibles* son isoentrópicos, en ellos la entropía no varía. Esto ya no será cierto en los procesos adiabáticos irreversibles, ya que al buscar el proceso ficticio que lleve del estado inicial al final, es posible que en ese proceso ficticio deba producirse un intercambio de calor.

6.10.2. Transformaciones isotermas.

Como la temperatura T es constante,

$$\Delta S_T = (S_{\text{f}} - S_{\text{i}})_T = \int_{\text{i}}^{\text{f}} \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\int_{\text{i}}^{\text{f}} \delta Q \quad \Rightarrow \quad \Delta S_T = \frac{Q}{T} \tag{6–27}$$

Así, si el sistema absorbe calor en un proceso isotermo se tiene que $Q > 0$ y por lo tanto su entropía aumenta ($\Delta S_T > 0$, es decir $S_{\text{f}} > S_{\text{i}}$), mientras que si el sistema cede calor en un proceso isotermo $Q < 0$ y por tanto su entropía disminuye ($\Delta S_T < 0$, es decir, $S_{\text{i}} > S_{\text{f}}$).

6.10.3. Transformaciones isocoras

En una transformación isocora el volumen se mantiene constante, por lo que el calor intercambiado será $\delta Q_V = C_V dT$. La correspondiente variación de entropía será

$$\Delta S_V = (S_{\rm f} - S_{\rm i})_V = \int_{\rm i}^{\rm f} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\rm i}^{\rm f} \frac{C_V dT}{T} \tag{6–28}$$

Si en el rango de temperaturas considerado la capacidad calorífica C_V no depende de la temperatura la variación de entropía se puede escribir como

$$\Delta S_V = C_V \ln \frac{T_{\rm f}}{T_{\rm i}} \tag{6–29}$$

mientras que en caso contrario es necesario conocer su dependencia con la temperatura para poder hacer la integral.

6.10.4. Transformaciones isobaras.

En una transformación isobara la presión se mantiene constante, por lo que el calor intercambiado será $\delta Q_p = C_p dT$. La variación de entropía será

$$\Delta S_p = (S_{\rm f} - S_{\rm i})_p = \int_{\rm i}^{\rm f} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\rm i}^{\rm f} \frac{C_p dT}{T} \tag{6–30}$$

Si en el rango de temperaturas considerado la capacidad calorífica a presión constante C_p no depende de la temperatura la variación de entropía se puede escribir como

$$\Delta S_p = C_p \ln \frac{T_{\rm f}}{T_{\rm i}} \tag{6–31}$$

mientras que en caso contrario es necesario conocer su dependencia con la temperatura para poder calcular la variación de entropía.

6.11. *El diagrama entrópico.*

El diagrama entrópico (Fig 6–13) es un diagrama en el que se representa la temperatura frente a la entropía para un proceso. Como en otros diagramas, si el proceso es reversible éste se puede representar por una línea, mientras que cada punto en el diagrama representaría un estado de equilibrio. Al igual que en el diagrama pV de Clapeyron y en los demás diagramas indicadores, los estados que no son de equilibrio no pueden representarse por puntos en el diagrama entrópico.

Como hemos visto anteriormente (6–23), para un proceso reversible entre dos estados i y f , el sistema intercambia un calor dado por

$$\delta Q = TdS \quad \Rightarrow \quad Q_{\rm rev} = \int_{\rm i}^{\rm f} \delta Q_{\rm rev} = \int_{\rm i}^{\rm f} TdS \tag{6–32}$$

que es el área bajo la curva if en el diagrama entrópico.

En este diagrama entrópico, un ciclo de Carnot (dos adiabáticas y dos isotermas, todas ellas reversibles) se representa por el rectángulo de la figura 6–14. Al tratarse de un ciclo, la variación de energía interna al final del mismo es $\Delta U = 0$, por lo que el calor intercambiado y el trabajo realizado sobre el sistema coinciden

$$Q = \oint TdS = \oint pdV = -W^{\rm sobre} = W^{\rm por} \tag{6–33}$$

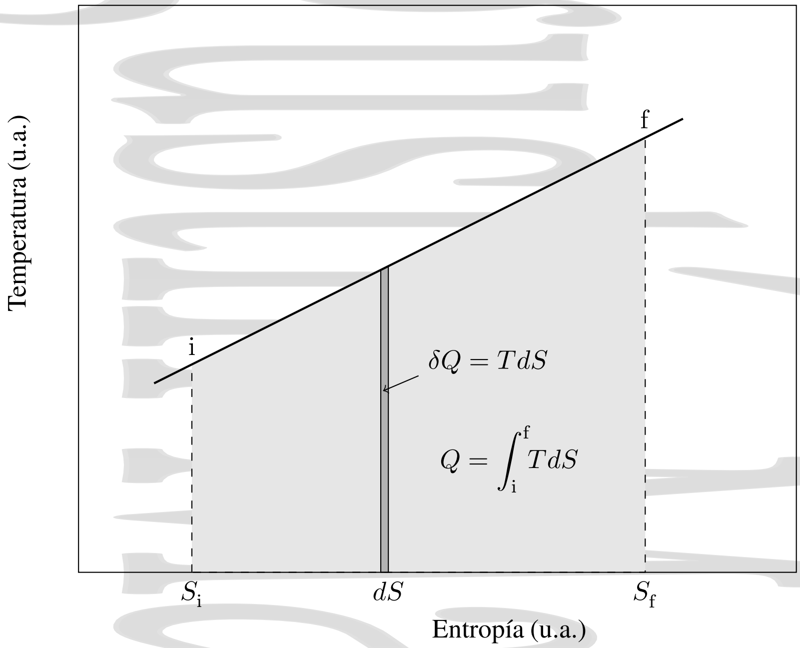


Figura 6–13: El diagrama entrópico. El área bajo la curva que describe un proceso reversible en el diagrama entrópico da el calor intercambiado en ese proceso. En el caso de procesos cíclicos el calor sería el área encerrada dentro del ciclo.

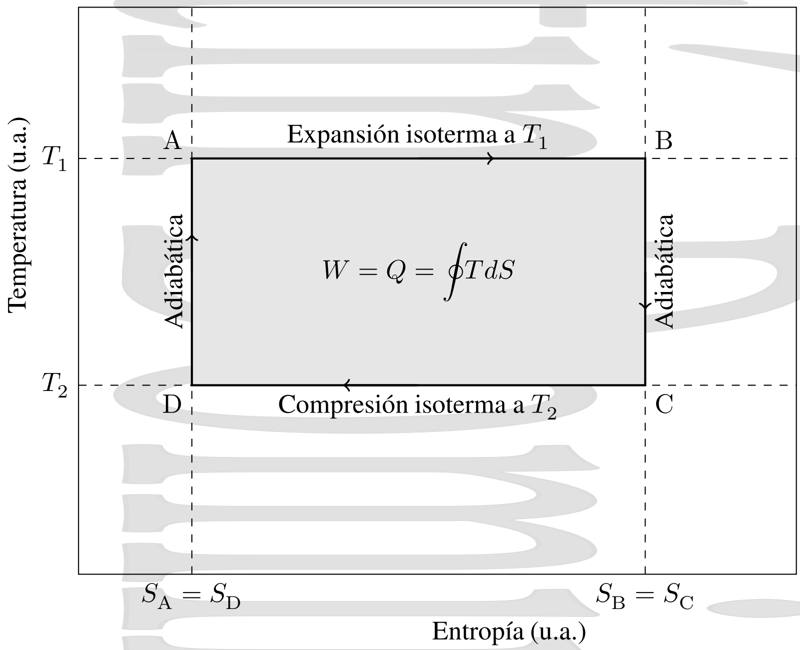


Figura 6–14: Ciclo de Carnot en el diagrama entrópico. Recordemos que un proceso adiabático reversible es a su vez isoentrópico.

Es sencillo obtener el rendimiento de un ciclo de Carnot a partir de lo que acabamos de ver,

$$\begin{aligned}\eta_{\mathrm{C}} &= \frac{|Q_1|-|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_1(S_{\mathrm{BC}}-S_{\mathrm{DA}})+T_2(S_{\mathrm{DA}}-S_{\mathrm{BC}})}{T_1(S_{\mathrm{BC}}-S_{\mathrm{DA}})} \\ &= \frac{(T_1-T_2)(S_{\mathrm{BC}}-S_{\mathrm{DA}})}{T_1(S_{\mathrm{BC}}-S_{\mathrm{DA}})} = \frac{T_1-T_2}{T_1} = 1-\frac{T_2}{T_1}\end{aligned} \qquad (6\text{–}34)$$

de acuerdo con lo que ya se ha visto.

6.12. Variación de la entropía del Universo en un proceso reversible.

Entenderemos por *Universo* el conjunto del sistema objeto de nuestro estudio y todo el medio que le rodea. Como la entropía es una magnitud aditiva, se cumple que

$$\Delta S_{\mathrm{univ}} = \Delta S_{\mathrm{sistema}} + \Delta S_{\mathrm{medio}} \qquad (6\text{–}35)$$

Consideremos una etapa infinitesimal de un proceso reversible. En este proceso elemental, el sistema absorbe un calor δQ_{rev} del medio a la temperatura T del mismo, por lo que la variación de entropía del sistema es

$$dS_{\mathrm{sistema}} = \frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T}$$

Al ser el proceso reversible el medio cederá al sistema ese mismo calor δQ_{rev} a la misma temperatura T del sistema, por lo que su variación de entropía será

$$dS_{\mathrm{medio}} = -\frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T}$$

La variación de entropía del Universo será por tanto, para un proceso reversible

$$dS^{\mathrm{rev}}_{\mathrm{univ}} = dS_{\mathrm{sistema}} + dS_{\mathrm{medio}} = 0 = dS^{\mathrm{rev}}_{\mathrm{univ}} \qquad (6\text{–}36)$$

Veamos un ejemplo de esto en un ciclo de Carnot. Al final del ciclo el sistema vuelve a su estado inicial, por lo que su entropía no ha cambiado. El foco caliente ha cedido al sistema un calor $|Q_1|$ a su temperatura T_1, por lo que su entropía ha disminuido en $|Q_1|/T_1$. Por otro lado, el foco frío ha absorbido un calor $|Q_2|$ del sistema a la temperatura T_2, aumentando su entropía en $|Q_2|/T_2$. Como hemos visto que, para un ciclo de Carnot, se cumple la relación

$$\frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}$$

se tiene que

$$\Delta S_{\mathrm{univ}} = \Delta S_{\mathrm{sistema}} + \Delta S_{\mathrm{medio}} = 0 - \frac{|Q_1|}{T_1} + \frac{|Q_2|}{T_2} = 0 \qquad (6\text{–}37)$$

Además hay que hacer notar que en todos los procesos reversibles adiabáticos, al no producirse intercambios de calor, tanto la variación de entropía del sistema como la del medio son cero y por tanto la variación de entropía del Universo es también cero.

6.13. Entropía e irreversibilidad. Variación de entropía del Universo en procesos irreversibles.

Consideremos un proceso irreversible (I) entre un estado de equilibrio inicial i y un estado de equilibrio final f. Junto con este proceso irreversible, consideremos un hipotético proceso reversible (R) desde el estado f hasta el estado original i. El conjunto de los dos procesos (figura 6–15) es un ciclo irreversible con dos partes, una irreversible

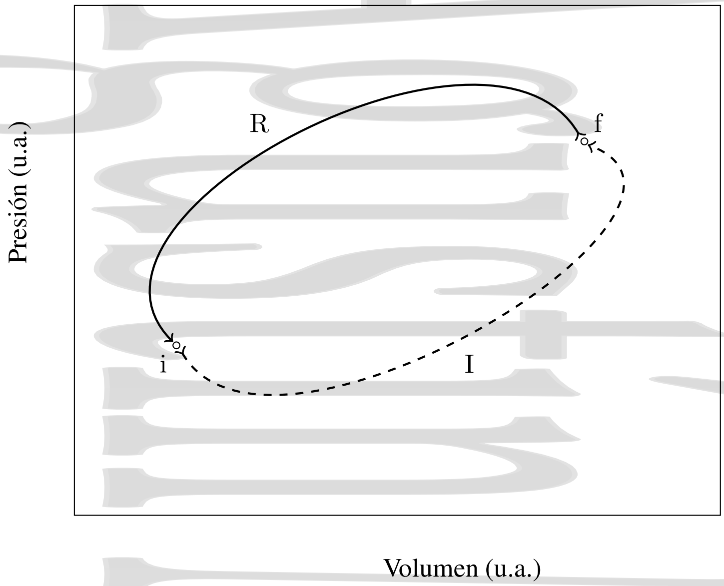


Figura 6–15: Proceso cíclico compuesto de dos partes, una reversible y otra irreversible. Para el proceso cíclico total la desigualdad de Clausius establece que $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$

$\mathrm{i(I)f}$ y una reversible $\mathrm{f(R)i}$, y por tanto, la desigualdad de Clausius nos da

$$\oint_{\mathrm{irr}} \frac{\delta Q}{T_{\mathrm{focos}}} = \int_{\mathrm{i}}^{\mathrm{f}} \left(\frac{\delta Q}{T_{\mathrm{focos}}} \right)_{\mathrm{irr}} + \int_{\mathrm{f}}^{\mathrm{i}} \left(\frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T} \right)_{\mathrm{rev}} < 0$$

$$\int_{\mathrm{i}}^{\mathrm{f}} \left(\frac{\delta Q}{T_{\mathrm{focos}}} \right)_{\mathrm{irr}} + S_{\mathrm{i}} - S_2 < 0 \quad \text{(irreversible).}$$

Despejando, se tiene, en forma finita y en forma diferencial

$$\Delta S = S_{\mathrm{f}} - S_{\mathrm{i}} > \int_{\mathrm{i}}^{\mathrm{f}} \left(\frac{\delta Q}{T_{\mathrm{focos}}} \right)_{\mathrm{irr}} \qquad \text{y} \qquad dS > \left(\frac{\delta Q}{T_{\mathrm{focos}}} \right)_{\mathrm{irr}} \tag{6–38}$$

donde T_{focos} es la temperatura de los focos térmicos. Así, en el caso de una transformación irreversible la variación de entropía dS es mayor que el cociente $\delta Q / T_{\mathrm{focos}}$.

Un caso particular muy interesante de esto es la variación de entropía del Universo en un proceso irreversible. Un sistema aislado no intercambia ni calor ni ningún tipo de energía o materia con el exterior, por lo que si se produce un proceso irreversible en el mismo su entropía aumentará. En concreto, el Universo se comporta como un sistema aislado, ya que al no haber nada más no puede intercambiar calor con nada. Así, si tiene lugar un proceso irreversible, al no producirse interacción alguna del Universo con nada externo al mismo (ya que no hay nada externo al contener todo), su entropía debe aumentar. Es decir, la entropía de un sistema aislado y en particular la entropía del Universo debe crecer o permanecer constante,

$$\Delta S_{\mathrm{univ}} \geq 0 \tag{6–39}$$

La entropía del Universo permanecerá constante cuando el proceso sea un proceso reversible y aumentará siempre que el proceso sea un proceso irreversible.

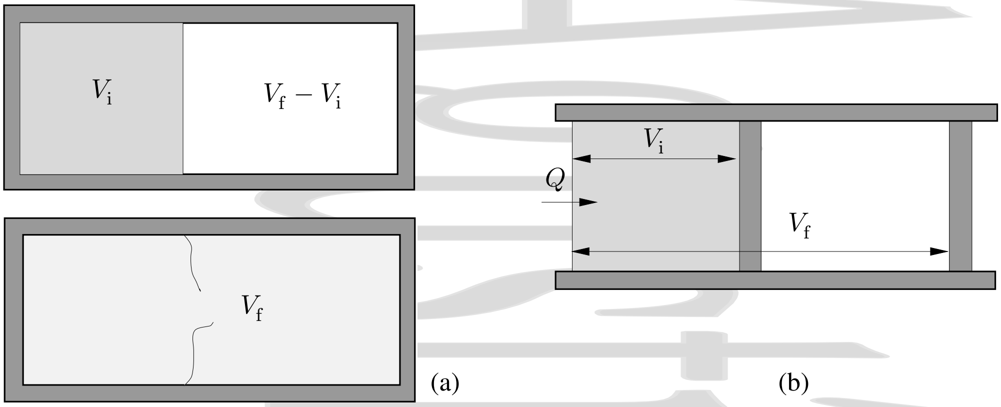


Figura 6–16: (a) Expansión de Joule para un gas ideal. Para calcular la variación de entropía en el proceso es necesario imaginar un proceso reversible (b) que pase al sistema del mismo estado inicial al mismos estado final y calcular en éste la variación de entropía.

6.14. Variación de entropía en procesos irreversibles.

El cálculo directo de la expresión $\int_i^f \delta Q/T$ con T la temperatura del sistema sólo es posible para procesos reversibles en los que ésta está definida en cada estado del proceso. Para procesos irreversibles, al ser la entropía una función de estado, calcularemos su variación en un proceso irreversible real imaginando un proceso reversible que lleve el sistema desde el mismo estado inicial al mismo estado final.

6.14.1. Calentamiento irreversible de un cuerpo.

Consideremos el caso de un cuerpo de masa m y calor específico c que se encuentra a una temperatura T_i. Este cuerpo se pone en contacto con un foco térmico a una temperatura constante $T_f > T_i$. Éste es un proceso irreversible en el que el cuerpo pasa de una temperatura T_i a una temperatura T_f.

Imaginemos un proceso reversible que una los mismos estados de equilibrio inicial y final. Si el calor específico c es independiente de T se tendría

$$\Delta S^{\text{sis}}_{\text{cuerpo}} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = mc \ln \frac{T_f}{T_i} \tag{6–40}$$

Como la temperatura T_f del foco permanece constante y el calor intercambiado por éste es el mismo que ha intercambiado el sistema, pero cambiado de signo, la variación de entropía del foco será

$$\Delta S_{\text{foco}} = \int_i^2 \frac{\delta Q^{\text{foco}}_{\text{rev}}}{T_f} = \frac{-Q^{\text{sis}}_{\text{rev}}}{T_f} = -\frac{mc\,(T_f - T_i)}{T_f} \tag{6–41}$$

y la variación de entropía del Universo será entonces

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{foco}} = mc \left[\ln \frac{T_f}{T_i} - \frac{T_f - T_i}{T_i} \right], \tag{6–42}$$

que es positiva salvo que se cumpla $T_i = T_f$, en cuyo caso se tendría un proceso reversible con $\Delta S = 0$.

6.14.2. Expansión de Joule para un gas ideal.

Recordemos que la *expansión de Joule* (figura 6–16) es una expansión libre, adiabática e irreversible. Obviamente, al ser una expansión libre no se realiza trabajo mecánico y al ser adiabática no se intercambia calor, por lo que la energía interna del gas no varía en esta expansión (lo que para un gas ideal implica que la temperatura tampoco cambia; para un

gas ideal la expansión de Joule es un proceso monotermo, con $T_{\rm i} = T_{\rm f}$). Sin embargo, el hecho de que en este proceso no se intercambie calor (el hecho de que el proceso sea adiabático) no implica que no haya variación de entropía, ya que el proceso es irreversible.

Como la expansión de Joule para un gas ideal es un proceso monotermo en el que las temperaturas inicial y final son las mismas, imaginemos un proceso reversible que lleve al sistema desde el mismo estado inicial al mismo estado final a T constante. Como la variación de energía interna es nula, se cumple $Q = -W^{\rm sobre}$ y

$$Q^{\rm sis}_{\rm rev} = -W^{\rm sobre} = nRT \ln \frac{V_{\rm f}}{V_{\rm i}}$$

por lo que la variación de entropía es, para este proceso a temperatura constante,

$$\Delta S_{\rm sis} = \frac{Q^{\rm sis}_{\rm rev}}{T} = nR \ln \frac{V_{\rm f}}{V_{\rm i}} > 0 \qquad (6\text{–}43)$$

ya que $V_{\rm f} > V_{\rm i}$. Como no ha habido intercambio de calor con el medio exterior, la entropía de éste no ha variado, $\Delta Q_{\rm medio\ exterior} = Q_{\rm rev}/T = 0$ y por tanto, la variación de entropía del Universo queda

$$\Delta S_{\rm univ} = \Delta S_{\rm sistema} + \Delta S_{\rm medio\ exterior} = \frac{Q^{\rm sis}_{\rm rev}}{T} = nR \ln \frac{V_{\rm f}}{V_{\rm i}} > 0 \qquad (6\text{–}44)$$

6.14.3. Mezcla irreversible de dos líquidos.

Consideremos dos masas iguales de un mismo líquido que se encuentran inicialmente a temperaturas T_1 y T_2 (suponiendo por comodidad que $T_1 > T_2$). Estas masas se mezclan de forma irreversible a una presión constante en un recinto aislado hasta que alcanzan el equilibrio térmico a una temperatura $T_{\rm f} = (T_1 + T_2)/2$

Imaginemos dos procesos reversibles a presión constante, uno para cada líquido, que les lleva por separado, de su estado inicial al estado final a la temperatura común,

Primer proceso: La primera masa de líquido a T_1 se enfría a presión constante hasta que alcanza la temperatura $T_{\rm f}$. Su variación de entropía será

$$\Delta S_1 = mc_p \ln \frac{T_{\rm f}}{T_1}$$

Segundo proceso: La segunda masa de líquido a T_2 se calienta a presión constante hasta la temperatura final $T_{\rm f}$. La variación de entropía en este proceso queda como

$$\Delta S_2 = mc_p \ln \frac{T_{\rm f}}{T_2}$$

La variación total de entropía del sistema será entonces

$$\Delta S_{\rm sis} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc_p \ln \frac{T_{\rm f}^2}{T_1 T_2}$$

Como no se produce interacción alguna (ni calor ni trabajo ni intercambio de materia) con el medio exterior, $\Delta S_{\rm medio} = 0$ y por tanto,

$$\Delta S_{\rm univ} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{\rm medio} = mc_p \ln \frac{T_{\rm f}^2}{T_1 T_2} > 0 \qquad (6\text{–}45)$$

que es positiva al ser $T_{\rm f}$ (media aritmética) mayor[†] que $\sqrt{T_1 T_2}$ (media geométrica)

[†] Esto es fácil de comprobar. Para ello debe cumplirse

$$\frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2} = \frac{T_1^2 + T_2^2 + 2T_1T_2}{4T_1T_2} > 1 \quad \Rightarrow \quad T_1^2 + T_2^2 > 2T_1T_2 \quad \Rightarrow \quad (T_1 - T_2)^2 > 0$$

Obsérvese que el sistema se ha degradado energéticamente. Inicialmente teníamos dos cuerpos a temperaturas T_1 y T_2, y al final tenemos un único cuerpo a temperatura T_f a partir del cual ya no es posible obtener trabajo mecánico. Así, un proceso irreversible supone una degradación de la energía en el sentido de disminución de la posibilidad de producir un trabajo a partir de cuerpos a distinta temperatura.

6.14.4. Flujo irreversible de calor.

Consideremos dos focos térmicos a temperaturas T_1 y T_2 que se ponen en contacto térmico a través de un material conductor (pared diatérmica), transmitiéndose de forma irreversible una cierta cantidad de calor Q del cuerpo a temperatura T_1 ($> T_2$) al cuerpo a temperatura T_2.

Para estudiar la variación de entropía en este proceso consideremos los dos térmicos focos por separado, con dos hipotéticos procesos reversibles isotermos independientes en los que cada foco intercambia la misma cantidad de calor Q (uno absorbido y el otro cedido) a temperaturas T_1 y T_2 respectivamente con otros dos sistemas auxiliares a dichas temperaturas.

Por ejemplo, el foco caliente a temperatura T_1 cedería un calor $Q_1^\mathrm{rev} = -|Q|$ a un gas ideal en un proceso de expansión isoterma de éste a la temperatura T_1. Como la temperatura T_1 del foco permanece constante, la variación de entropía del foco caliente a dicha temperatura será

$$\Delta S_\mathrm{caliente} = \frac{Q_1^\mathrm{rev}}{T_1} = -\frac{|Q|}{T_1}.$$

Imaginemos ahora un proceso en el que el foco frío absorbe un calor $Q_2^\mathrm{rev} = |Q|$ de un gas ideal en un proceso de compresión isoterma del mismo a T_2. La temperatura T_2 del foco frío también permanece constante, por lo que su variación de entropía será

$$\Delta S_\mathrm{frío} = \frac{Q_2^\mathrm{rev}}{T_2} = \frac{|Q|}{T_2}$$

Aunque hemos utilizado el artificio del gas ideal para calcular la variación de entropía de los focos, en realidad no hay más que los dos focos térmicos y éstos no intercambian calor ni interaccionan más que entre sí, por lo que la variación de entropía del medio externo será $\Delta S_\mathrm{medio\ exterior} = 0$. La variación de entropía del sistema y del Universo queda como

$$\Delta S_\mathrm{univ} = \Delta S_\mathrm{sis} + \Delta S_\mathrm{medio\ exterior} = \Delta S_\mathrm{sis} = |Q|\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) > 0 \qquad (6\text{–}46)$$

De nuevo vemos que en este proceso se ha producido una degradación de la energía en el sentido de que ha habido un flujo térmico que no ha producido un trabajo. Una máquina de Carnot que hubiera actuado entre los mismos dos focos térmicos extrayendo un calor $|Q|$ del foco caliente habría producido un trabajo

$$|W| = \eta_\mathrm{C}\,|Q| = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) Q = \frac{T_1 - T_2}{T_1} Q = T_2\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) Q = T_2 \Delta S_\mathrm{univ}^\mathrm{irr} \qquad (6\text{–}47)$$

Este trabajo perdido viene dado en general por el producto $T_2 \Delta S_\mathrm{univ}^\mathrm{irr}$, donde T_2 es la temperatura del foco frío y $\Delta S_\mathrm{univ}^\mathrm{irr}$ la variación de entropía del Universo en el proceso irreversible.

Capítulo 7

Gases reales.

Índice del capítulo

7.1. Isotermas de Andrews. Estados metaestables. **93**
7.2. El gas de van der Waals y la ley de los estados correspondientes **95**
7.2.1. La ecuación de Clausius. 96
7.2.2. El gas de van der Waals 96
7.2.3. Relación entre los valores críticos y los parámetros de la ecuación de van der Waals. Ley de los estados correspondientes. 98
7.3. La ecuación de estado del virial. **99**
7.4. Procesos de expansión de Joule y de Joule-Kelvin. **100**
7.4.1. El coeficiente de Joule para la expansión libre. 100
7.4.2. El coeficiente de Joule-Kelvin en el proceso de estrangulación. 102

7.1. Isotermas de Andrews. Estados metaestables.

A mediados del siglo XIX todos los gases conocidos habían sido licuados, excepto seis que se calificaban de "permanentes", H_2, O_2, N_2, NO, CO y CH_4. Para intentar obtener una explicación de este hecho, Andrews (1869) estudió de forma sistemática las condiciones en las que se licúa un gas fácilmente condensable, el CO_2, comprimiendo el gas en un tubo a una temperatura constante y repitiendo la experiencia a distintas temperaturas, como se muestra en la figura 7–1. Para temperaturas[†] inferiores a 31,04°C se observa el siguiente comportamiento:

- Hasta alcanzar el punto *a* (vapor saturado) a medida que crece la presión el volumen disminuye.
- Al seguir comprimiendo, a partir del estado *a* en el que todavía toda la sustancia es gas, parte del gas se licúa, permaneciendo constante la presión (presión de vapor). A medida que el volumen disminuye, según la recta *ab*, aumenta paulatinamente la fase líquida hasta que al llegar al punto *b* todo el gas ha pasado a líquido (líquido saturado).
- Más allá de *b* la pendiente es muy pronunciada y un gran cambio en la presión produce sólo una pequeña variación del volumen, como corresponde a un líquido cuya compresibilidad es muy pequeña.

Repitiendo la experiencia a una temperatura mayor se necesita un presión superior y un volumen inferior antes de que se produzca la aparición del estado líquido, y cuando el CO_2 está totalmente licuado el volumen es mayor que el correspondiente a la temperatura inferior, el tramo rectilíneo se hace más pequeño.

Andrews observó que a 31,04°C los volúmenes específicos del gas y del líquido se hacen iguales, reduciéndose la recta a un único punto, el *punto crítico*, en el que se cumple

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{7–1}$$

y que por encima de esa temperatura, llamada *temperatura crítica*, no se puede obtener por simple compresión isoterma la separación del CO_2 en sus fases líquida y gaseosa. En el punto crítico ambas fases se confunden y no es posible

[†] Hay una cierta dispersión en la literatura el el valor de esta temperatura, entre 30,8°C y 31,04°C

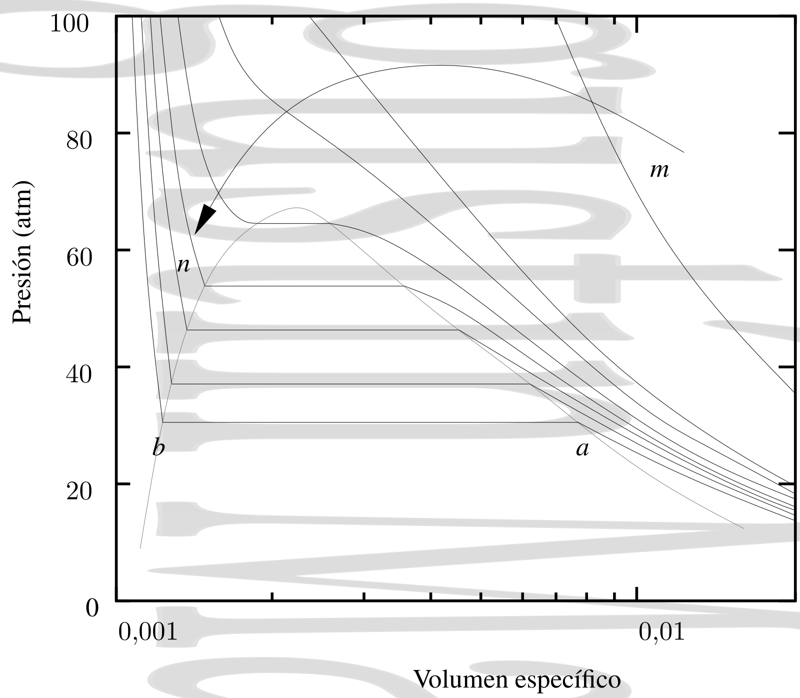


Figura 7–1: Isotermas de Andrews para el CO_2. Entre los estados *a* y *b* de la isoterma se produce una condensación gradual desde la fase gaseosa a la fase líquida con coexistencia de ambas fases. También es posible el paso de una fase a otra sin una transición de fase explícita como en el proceso *mn*.

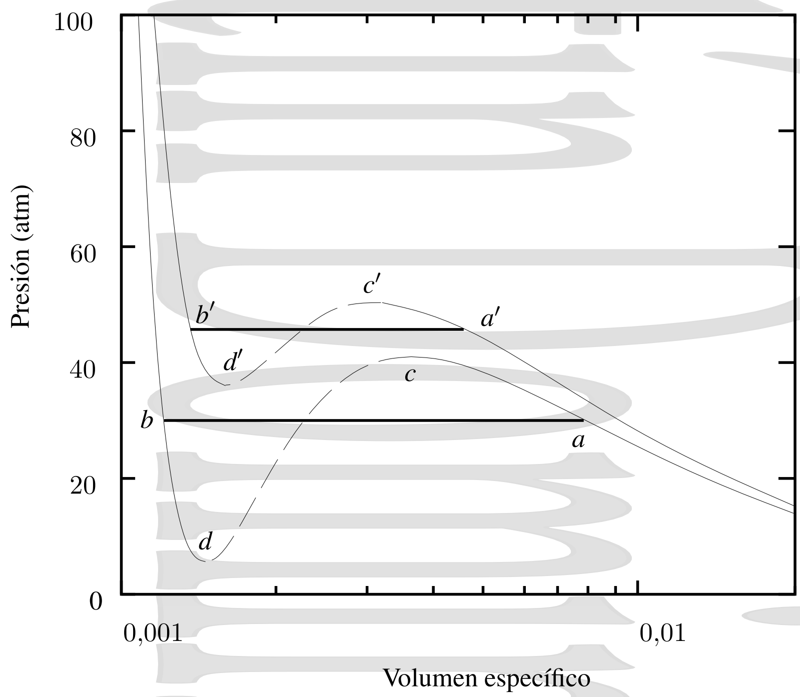


Figura 7–2: Significado físico de las distintas zonas de las isotermas de Andrews. *ac* y $a'c'$ corresponden a vapor sobreenfriado mientras que *bd* y $b'd'$ corresponden a líquido sobrecalentado. Los tramos *cd* y $c'd'$ no son posibles energéticamente.

Tabla 7–1: Valores de algunas magnitudes en el punto crítico para una serie de sustancias comunes.

Sustancia	He	H_2	Ne	N_2	O_2	CH_4	CO_2	HCl	H_2S	NH_3	H_2O	Hg
$p_c(\mathrm{atm})$	2,34	13	26,9	34	50,5	46,5	72,8	83,2	90,4	113	218	1036
$T_c(\mathrm{K})$	5,3	33,2	44	126	154	191	304	325	373	405	657	1735
$v_{n_c}(\mathrm{cm}^3/\mathrm{mol}^{-1})$	62	65	$--$	90	75	$--$	95	$--$	$--$	72	57	40

distinguir entre los estados líquido y gaseoso, la sustancia no está en una fase definida. Lo mismo ocurre si tanto la presión como la temperatura se encuentran por encima de los valores críticos. En estas condiciones se tiene un *fluido supercrítico*.

La magnitud inversa a (7–1) (salvo un signo y un factor V) es el *módulo de compresibilidad* en el punto crítico, que en éste se hace infinito, dando lugar al fenómeno llamado *opalescencia crítica*. En la tabla 7–1 se muestran algunos valores críticos para unas cuantas sustancias.

En el punto *a* toda la sustancia se encuentra en estado gaseoso y en el punto *b* en estado líquido. Los lugares geométricos de los puntos de las isotermas que se encuentran en estas condiciones se unen en el punto crítico formando la *curva de saturación*.

En realidad, los puntos de la curva de saturación no son puntos matemáticos en cuanto se refiere a las magnitudes termodinámicas, ya que cada fase puede existir como un *estado metaestable* al otro lado del punto de transición sin que la condición de estabilidad $(\partial p/\partial V)_T < 0$ se viole.

Las secciones *ac* y *bd* de las isotermas de la figura 7–2 corresponden al líquido sobrecalentado y al vapor subenfriado, ambos con estados metaestables. Está claro que los puntos *c* y *d* no pueden unirse por una línea continua, lo que supondría $(\partial p/\partial V)_T > 0$ y por tanto debe haber un salto irreversible entre uno de los estados metaestables y un estado de la recta *ab*.

El lugar geométrico de los puntos de las isotermas de líquido y gas correspondientes a los extremos de las líneas de metaestabilidad es la línea $c - (T_{\mathrm{cr}},\ p_{\mathrm{cr}}) - d$ (lugar geométrico de los puntos de las distintas isotermas para los que se cumple $(\partial p/\partial V)_T = 0$), llamada *curva de metaestabilidad*. Dentro de esta curva no son posibles los estados metaestables, mientras que en el área comprendida entre esta curva y la de saturación sí es posible la existencia de éstos (vapor subenfriado o líquido recalentado). Ambas curvas tienen un punto en común, el punto crítico.

En cuanto se inicia la transformación, estos estados metaestables se convierten en inestables de forma brusca y evolucionan hacia un estado estable, bastando para ello un germen de fase estable, una partícula ionizante (cámara de burbujas) o en muchas ocasiones, una simple perturbación.

A alta temperatura (incluso a 60°C), las isotermas se parecen cada vez más a las hipérbolas equiláteras de los gases perfectos, como ocurre, por ejemplo, en el punto *m*, mientras que en el punto *n* corresponden al estado líquido. Es posible pasar desde el estado *m* al *n* sin atravesar la curva de saturación a través de un proceso no isotermo (curva *mn*), en el que las propiedades del gas varían de forma continua pasando por las de un fluido supercrítico hasta tomar las del estado líquido, sin que se aprecie en ningún momento la transición de fase (hay una continuidad de los estados líquido y gaseoso pasando por el fluido supercrítico). Así, en este caso particular el cambio de estado de gas a líquido se realizaría sin una transición de fase explícita. Además, no aparecería ningún calor de transformación.

7.2. El gas de van der Waals y la ley de los estados correspondientes

Al aumentar la densidad del gas, sus propiedades se alejan cada vez más de las del gas ideal, y al final empieza a condensarse formando un líquido. Estos fenómenos están relacionados con las interacciones moleculares, que se hacen cada vez más presentes, en oposición a lo que ocurre en un gas ideal, donde estrictamente no habría interacciones moleculares. Como no es posible tener en cuenta estas interacciones de forma sencilla para obtener teóricamente la ecuación de estado de la sustancia, se hacen aproximaciones que intentan obtener una ecuación de estado empírica que explique las propiedades del gas al menos de forma cualitativa.

Tabla 7–2: Coeficientes de van der Waals para algunas sustancias.

Sustancia	a ($\mathrm{Nm^4mol^{-2}}$)	b ($\mathrm{m^3mol^{-1}}$)
Helio	$3{,}446 \times 10^{-3}$	$2{,}370 \times 10^{-5}$
Hidrógeno	$2{,}468 \times 10^{-2}$	$2{,}661 \times 10^{-5}$
Neón	$2{,}128 \times 10^{-2}$	$1{,}709 \times 10^{-5}$
Nitrógeno	$1{,}404 \times 10^{-1}$	$3{,}913 \times 10^{-5}$
Oxígeno	$1{,}374 \times 10^{-1}$	$3{,}183 \times 10^{-5}$
Amoníaco	$4{,}122 \times 10^{-1}$	$3{,}707 \times 10^{-5}$
Dióxido de carbono	$3{,}628 \times 10^{-1}$	$4{,}267 \times 10^{-5}$
Dióxido de azufre	$6{,}781 \times 10^{-1}$	$5{,}636 \times 10^{-5}$
Agua	$5{,}519 \times 10^{-1}$	$3{,}049 \times 10^{-5}$

7.2.1. La ecuación de Clausius.

La intensa repulsión de las moléculas a corta distancia está relacionada con el volumen finito de las mismas. Del volumen total del gas hay una parte que no puede ser ocupada por las moléculas porque ya está ocupada por otras moléculas. Así, al volumen que ocupa el gas en la ecuación de estado de los gases perfectos, tendremos que restarle el efecto del volumen ocupado por las restantes moléculas. Para un mol de gas, esta primera corrección quedaría:

$$p = \frac{RT}{v_n - b}. \tag{7–2}$$

El volumen molar v_n no puede hacerse menor que b ya que daría una presión infinita o negativa. A esta ecuación se le denomina *ecuación de Clausius* y al gas que se comportara de esta forma *gas de Clausius*. La ecuación de Clausius queda, para n moles de gas,

$$p = \frac{nRT}{V - nb} \tag{7–3}$$

7.2.2. El gas de van der Waals

Consideremos ahora la atracción de las moléculas a larga distancia, que debe dar lugar a una reducción de la presión sobre las paredes del gas, ya que sobre cada molécula que incide sobre la pared actúa una fuerza atractiva neta de las demás moléculas. En una primera aproximación esta fuerza será proporcional al número de moléculas por unidad de volumen, esto es, a la densidad. Además, la propia presión será a su vez proporcional al número de moléculas por unidad de volumen (ya que el número de moléculas que inciden sobre la pared lo será), por lo que la reducción de presión debida a las atracciones mutuas entra las moléculas irá como el cuadrado del número de moléculas por unidad de volumen, esto es, inversamente proporcional al cuadrado del volumen. La presión queda entonces:

$$p = \frac{RT}{v_n - b} - \frac{a}{v_n^2} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \tag{7–4}$$

que se puede escribir también como

$$\left(p + \frac{a}{v_n^2}\right)(v_n - b) = RT \qquad \text{o} \qquad \left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \tag{7–5}$$

que se conoce como *ecuación de van der Waals*. Al gas cuyo comportamiento se puede aproximar por esta ecuación se le denomina *gas de van der Waals*. A los coeficientes a y b se les denomina coeficientes o constantes de van der Waals y en la tabla 7–2 se da su valor para algunas sustancias. La ecuación de estado de van der Waals es una ecuación de tercer grado en V que por tanto tendrá tres soluciones, que pueden ser bien las tres reales o bien una real y dos complejas conjugadas.

Para temperaturas altas aparece una única solución real y las isotermas son parecidas a las del gas perfecto, pero algo deformadas, tanto más deformadas cuanto más baja es la temperatura, pero siguen siendo curvas que descienden

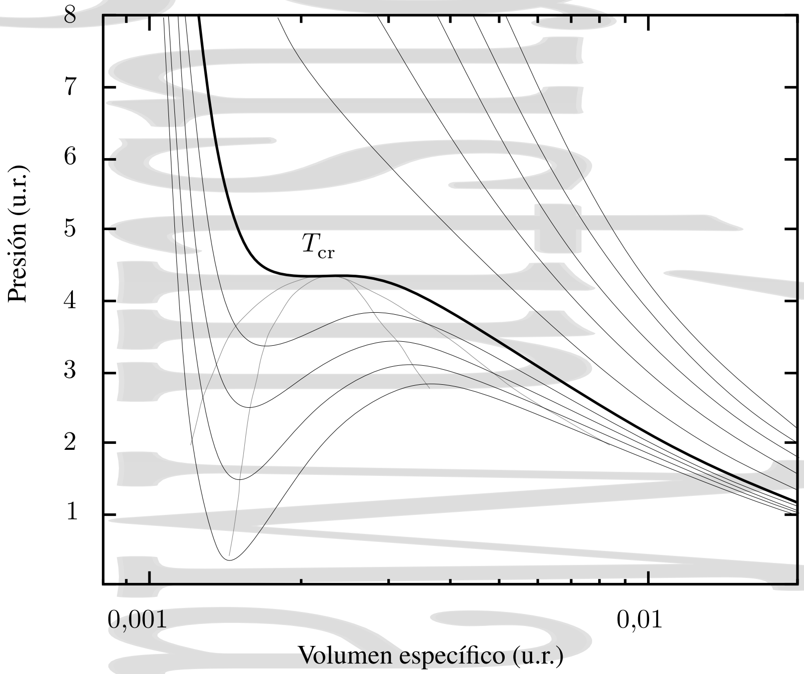


Figura 7–3: Isotermas de van der Waals para distintas temperaturas. Se señalan además las curvas de saturación y metaestabilidad para las isotermas de van der Waals.

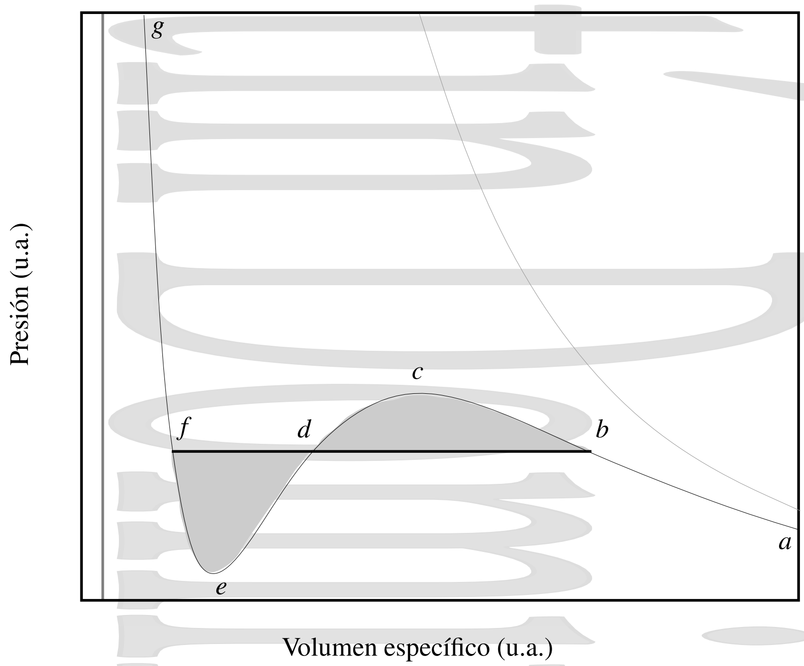


Figura 7–4: Significado físico de las distintas zonas de la isoterma de van der Waals. La curva gris correspondería a un gas de Clausius a la misma temperatura. La recta gris vertical marcaría la parte del volumen del gas que está ocupada por las moléculas.

monótonamente. A temperaturas más bajas, las isotermas tienen máximo y mínimo, de forma que para cada una de ellas hay intervalos de presiones en los que hay tres soluciones reales diferentes para V.

Veamos el sentido que tiene cada zona que nos aparece en la ecuación de van der Waals. El comportamiento en los sectores *ge* y *ca* es el comportamiento normal, la presión p disminuye al aumentar el volumen V. El sector *ce* corresponde a una situación anormal, inestable termodinámicamente en la que se cumple $(\partial p/\partial V)_T > 0$, por lo que se producirá un salto brusco antes de llegar a esta región, pasando el fluido a la recta *bdf*, donde dos fases coexisten, variando la proporción relativa de las mismas a presión constante (a una temperatura dada). *bf* debe estar situado de forma que las áreas *bcd* y *def* sean iguales.

Los sectores *bc* y *ef* de la isoterma corresponden al vapor subenfriado y al líquido sobrecalentado, habiendo límites (los puntos *c* y *e*) más allá de los cuales no es posible subenfriar el vapor ni recalentar el líquido.

Al elevar la temperatura, el segmento rectilíneo de la isoterma disminuye y la temperatura crítica se reduce a un punto, el punto crítico que ya vimos al tratar las isotermas de Andrews, y en el que coexisten las fases líquido y vapor.

Considerando las distintas isotermas y uniendo los puntos del tipo *f* y *b* se obtiene la *curva de saturación* para un gas de van der Waals, mientras que al unir los puntos del tipo *e* y *b* se obtiene la *curva de metaestabilidad* para este mismo gas.

En el punto crítico confluyen ambas curvas, estando el máximo de ambas en este punto crítico, donde asimismo confluyen también los tres puntos en que el segmento rectilíneo corta a la isoterma de van der Waals. Así, la tangente a la isoterma en el punto crítico es horizontal, es decir, la isoterma de van der Waals cumple en el punto crítico la condición que ya vimos al tratar las isotermas de Andrews en relación con dicho punto

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_{\rm cr}} = 0 \tag{7–1}$$

7.2.3. Relación entre los valores críticos y los parámetros de la ecuación de van der Waals. Ley de los estados correspondientes.

Relacionemos ahora los valores críticos ($p_{\rm cr}$, $T_{\rm cr}$, $V_{\rm cr}$) de volumen, temperatura y presión con los parámetros a y b de la ecuación de van der Waals (7–5). En el punto crítico (con $p_{\rm cr}$ y $T_{\rm cr}$) esta ecuación, escrita en función de los valores molares y desarrollada, toma la forma

$$v_n^3 - \left(b + \frac{RT_{\rm cr}}{p_{\rm cr}}\right) v_n^2 + \frac{av_n}{p_{\rm cr}} - \frac{ab}{p_{\rm cr}} = 0,$$

que es un polinomio de tercer grado en v_n con tres posibles raíces. Como en el punto crítico las tres raíces deben ser reales e iguales a una única raíz real $v_{\rm cr}$, esta ecuación debe ser idéntica a

$$(v_n - v_{n_{\rm cr}})^3 = v_n^3 - 3v_n^2 v_{n_{\rm cr}} + 3v_n v_{n_{\rm cr}}^2 - v_{n_{\rm cr}}^3 = 0$$

Al comparar los coeficientes de v_n^3, v_n^2, v_n y del término independiente de las dos ecuaciones, se tiene el sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas

$$3v_{n_{\rm cr}} = b + \frac{RT_{\rm cr}}{p_{\rm cr}}$$

$$3v_{n_{\rm cr}}^2 = \frac{a}{p_{\rm cr}}$$

$$v_{n_{\rm cr}}^3 = \frac{ab}{p_{\rm cr}}$$

que al despejar dan

$$v_{n_{\text{cr}}} = 3b \tag{7–6a}$$

$$p_{\text{cr}} = \frac{a}{27b^2} \tag{7–6b}$$

$$T_{\text{cr}} = \frac{8a}{27bR} \tag{7–6c}$$

Si se hace el cambio de las variables p, V y T por las variables $p^* = p/p_{\text{cr}}$, $T^* = T/T_{\text{cr}}$ y $v^* = v_n/v_{n_{\text{cr}}} = v/v_{\text{cr}} = V/V_{\text{cr}}$ (presión, temperatura y volumen reducidos), se tiene la ecuación de van der Waals en la forma

$$\left(p^* p_{\text{cr}} + \frac{a}{v_{n_{\text{cr}}}^2 \, v^{*2}}\right)(v_{n_{\text{cr}}} v^* - b) = RT_{\text{cr}} T^*$$

Operando se tiene la *ecuación reducida de van der Waals*

$$\left(p^* + \frac{3}{v^{*2}}\right)(3v^* - 1) = 8T^* \tag{7–7}$$

En la ecuación de van der Waals expresada de esta forma no aparecen las constantes a y b que dependen de la naturaleza del gas. En otras palabras, en función de las variables reducidas, la ecuación de estado de van der Waals es la misma para todas las sustancias (*ley de los estados correspondientes*). En un diagrama p^*v^* todos los gases darían el mismo haz de isotermas reducidas, teniendo el punto crítico las coordenadas $p^* = v^* = T^* = 1$.

Así, si dos cantidades equimoleculares de dos gases cualesquiera se encuentran a la misma presión reducida p^* y ocupan el mismo volumen reducido v^*, deberán encontrarse a la misma temperatura reducida. Se dice que se encuentran en *estados correspondientes*.

7.3. La ecuación de estado del virial.

Al tratar gases reales de forma rigurosa, es necesario tomar en cuenta tanto las fuerzas intermoleculares como las dimensiones finitas de las moléculas. Las fuerzas intermoleculares son de alcance bastante corto y disminuyen rápidamente con la distancia entre las moléculas. La presión de un gas ideal será por tanto más cercana a la del gas ideal cuanto menor sea el número de moléculas por unidad de volumen, esto es, cuanto menor sea el cociente $n/V = 1/v_n$. Esto sugiere expresar la ecuación de estado de un gas real en la forma

$$\begin{aligned} p &= RT\left(\frac{n}{V} + \frac{n^2 A}{V^2} + \frac{n^3 B}{V^3} + \frac{n^4 C}{V^4} + \cdots\right) \\ &= RT\left(\frac{1}{v_n} + \frac{A}{v_n^2} + \frac{B}{v_n^3} + \frac{C}{v_n^2} + \cdots\right) \end{aligned} \tag{7–8}$$

ecuación conocida como *ecuación de estado del virial* o desarrollo del virial. Los coeficientes $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$, etc..., son característicos de cada gas, siendo denominados *coeficientes del virial*. Los coeficientes del virial dependen de la temperatura y de la intensidad de las fuerzas intermoleculares. Para obtenerlos experimentalmente es necesario medir p a distintas temperaturas y volúmenes. También es posible obtener de forma teórica alguna correlación entre los coeficientes del virial y las fuerzas intermoleculares, a partir de modelos de la interacción intermolecular.[6, 7]

7.4. Procesos de expansión de Joule y de Joule-Kelvin.

7.4.1. El coeficiente de Joule para la expansión libre.

Variación de temperatura en el proceso.

Ya vimos la *expansión de Joule*, que era una expansión libre (contra una presión exterior nula, y por tanto $W = 0$) y adiabática (y por tanto $Q = 0$). Como consecuencia de esto debe cumplirse $\Delta U = 0$ y por consiguiente la energía interna permanece constante durante una expansión de Joule. El sistema evoluciona en una superficie de energía interna constante. Para el caso concreto de un gas ideal, esto significa que no hay cambio en la temperatura.

Esta expansión es un proceso irreversible, en el cual los estados intermedios no son estados de equilibrio, pero donde sí lo son los estados inicial y final del proceso. Aprovechando esto, aplicaremos nuestros conocimientos de Termodinámica para calcular el cambio de temperatura que se produce como consecuencia de una expansión de Joule.

Al igual que puede expresarse U en función de las variables T y V de forma unívoca, es posible despejar T de esa expresión. Así, tanto la temperatura inicial T_{i} como la temperatura final T_{f} están determinadas de forma unívoca por la pareja de variables U y V, en la forma $T_{\mathrm{i}}(U_{\mathrm{i}}, V_{\mathrm{i}})$ y $T_{\mathrm{f}}(U_{\mathrm{f}}, V_{\mathrm{f}})$. Como consecuencia de esto, la diferencia de temperaturas $\Delta T = T_{\mathrm{f}} - T_{\mathrm{i}}$ también está determinada de forma unívoca si se conocen los valores inicial y final de energía interna y volumen. Esta variación de temperatura depende así únicamente de los valores de estas variables en los estados inicial y final, y no de la forma concreta en que el sistema ha evolucionado.

Por este motivo, se considerará un proceso reversible entre los mismos estados inicial y final en vez del proceso irreversible real. La variación de temperatura ΔT así obtenida deberá ser la misma que la que tiene lugar en el proceso reversible real. Así, para esta expansión libre, a U cte, al diferenciar $T(U, V)$ se tiene

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U dV + \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V dU = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U dV$$

al ser un proceso a energía interna constante ($dU = 0$). Integrando esta expresión se obtiene la variación de temperatura que tiene lugar en el proceso,

$$\Delta T = \int_{V_{\mathrm{i}}}^{V_{\mathrm{f}}} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U dV = \int_{V_{\mathrm{i}}}^{V_{\mathrm{f}}} \mu_{\mathrm{J}} dV \qquad (7\text{–}9)$$

donde

$$\mu_{\mathrm{J}} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \qquad (7\text{–}10)$$

es el *coeficiente de Joule*.

Recordando la regla cíclica para las variables T, V y U, se tiene

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T = -1$$

y, por tanto,

$$\mu_{\mathrm{J}} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{C_v} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

al ser $C_V = (\partial U / \partial T)_V$. Ahora bien, $dU = TdS - pdV$ y por tanto,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

El cálculo de la derivada parcial de la entropía respecto del volumen no parece una labor sencilla, pero es posible expresarlo en función de otras variables más habituales si se recuerda la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Así, queda la ecuación de la energía en la forma

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

y, al sustituir, el coeficiente de Joule resulta

$$\mu_{\mathrm{J}} = \frac{1}{C_V}\left\{p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right\} \tag{7–11}$$

esto permite predecir, si se conoce la ecuación de estado en sus variables p, V y T, el cambio de temperatura que se producirá en una expansión de Joule.

Expansión de Joule en un gas ideal.

Veamos como primer ejemplo de cálculo de la variación de temperatura en una expansión de Joule el caso de un gas ideal. Para este caso, con una ecuación de estado $pV = nRT$ se tiene que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

y por tanto se tiene

$$p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p - \frac{nRT}{V} = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu_{\mathrm{J}} = 0 \tag{7–12}$$

Por tanto, al ser cero el coeficiente de Joule, la variación de temperatura es nula para el caso de un gas ideal.

Expansión de Joule en un gas real.

Para el caso de un gas real se acostumbra utilizar una expansión del virial análoga a la ecuación (7–8) de la forma

$$pv_n = RT\left(1 + \frac{B_2}{v_n} + \frac{B_3}{v_n^2} + \dots\right) \tag{7–13}$$

donde los B_i son los coeficientes del virial, que dependen de la temperatura y que se hacen progresivamente menores según aumenta el orden de los términos. Cortando el desarrollo en el término B_2 y sustituyendo el desarrollo del virial en la derivada parcial de la ecuación (7–11) se tiene

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{v_n}\left(1 + \frac{B_2}{v_n}\right) + \frac{RT}{v_n}\left(\frac{1}{v_n}\frac{dB_2}{dT}\right) = \frac{p}{T} + \frac{RT}{v_n^2}\frac{dB_2}{dT}$$

quedando el coeficiente de Joule

$$\mu_{\mathrm{J}} = -\frac{1}{c_{nV}}\frac{RT^2}{v_n^2}\frac{dB_2}{dT} \tag{7–14}$$

Los coeficientes B_{i} están tabulados para distintos gases y por tanto, la derivada de B_2 respecto de T es conocida. Para el caso concreto del argón, se tiene $dB_2/dT = 0{,}25$ cm^3/mol K, resultando un valor del coeficiente de Joule de $\mu_{\mathrm{J}} = -2{,}5 \cdot 10^{-5}$ K·mol/cm^3

De este modo, si un mol de argón en condiciones normales de presión y temperatura duplica su volumen en una expansión libre, la variación de temperatura es (considerando μ_{J} cte en el rango considerado)

$$\Delta T = \int_{V_{\mathrm{i}}}^{V_{\mathrm{f}}} \mu_{\mathrm{J}} dV \simeq \mu_{\mathrm{J}}\Delta V = -0{,}6\,\mathrm{K}$$

una variación muy pequeña. De hecho, ya se vio que el mismo Joule fue incapaz de observar este efecto en aire. Todos los gases reales se enfrían como consecuencia de una expansión de Joule.

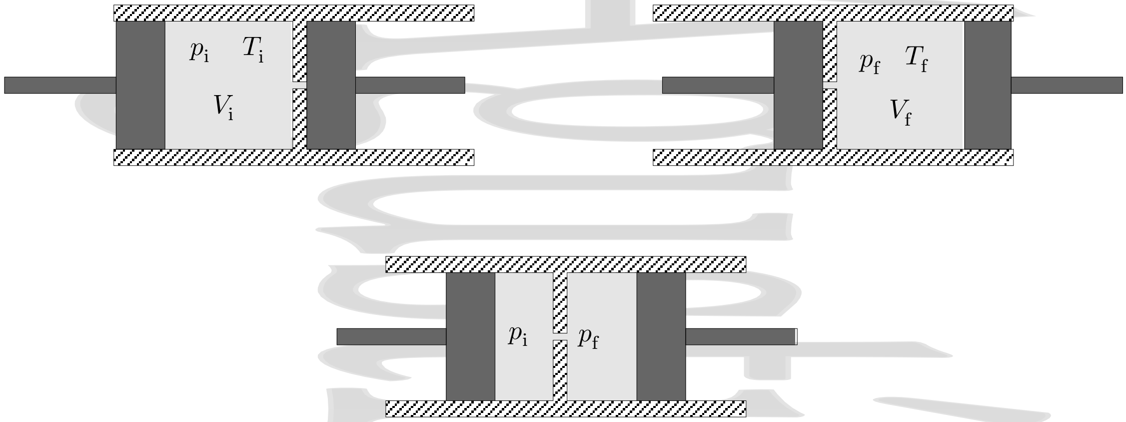


Figura 7–5: Efecto Joule-Kelvin o proceso de estrangulación. En él se hace pasar un gas a través de un pequeño agujero de forma que las presiones antes del estrangulamiento p_i y después del mismo p_f se mantengan constantes durante el proceso. Como $p_i > p_f$, el proceso es un proceso irreversible.

Causa física del enfriamiento en la expansión de Joule.

La temperatura, como se ve en la teoría cinética de los gases, está asociada con la energía cinética promedio de las moléculas del gas, en la forma $\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} k_B T$. Al expandirse el gas, la energía potencial de interacción intermolecular crece. Como en la expansión de Joule la energía total U permanece constante, al aumentar la energía potencial la energía cinética, y por tanto la temperatura debe disminuir.

De acuerdo con el diagrama energía de interacción-distancia intermolecular para distancias menores que r_0 el razonamiento debiera ser el contrario. Sin embargo, r_0 corresponde a la separación de equilibrio en el cero absoluto (donde $E_k = 0$) y en esta situación se tiene un sólido, no un gas.

A pesar de que en la expansión de Joule de un gas real se produce un enfriamiento, ésta no es un buen método para bajar temperaturas, ya que no puede ser realizada de forma continua.

7.4.2. El coeficiente de Joule-Kelvin en el proceso de estrangulación.

Expansión Joule-Kelvin a través de una estrangulación.

Discutiremos ahora el *efecto Joule-Kelvin*, de gran utilidad en la licuefacción de gases. En este efecto, que tiene lugar en los denominados procesos de *estrangulación*, se hace pasar gas a ritmo constante a través de un agujero pequeño (estrangulación), de forma que la presión antes del agujero se mantiene en un valor constante p_i y la presión después del agujero se mantiene también en un valor constante p_f distinto del inicial (fig. 7–5). Es evidente que la presión inicial es, en este proceso, siempre mayor que la presión final. Como hay un salto finito de la presión antes y después del estrangulación el proceso es claramente *irreversible*. La irreversibilidad es también evidente al considerar que, al invertir el sentido del proceso, es decir el sentido de flujo del gas, pasa a ser mayor la presión en el recinto antes del estrangulación y menor después, pero ahora estos recintos están intercambiados, por lo que el proceso no se desarrolla, al invertir las condiciones, igual que lo hacía en el otro sentido. Todas las paredes de la cámara están aisladas térmicamente y por tanto el proceso es *adiabático* además de *irreversible*.

El trabajo realizado sobre el gas en el compartimento izquierdo de la figura 7–5 (en este caso se trabaja sobre el gas) es

$$W_1^{\text{sobre}} = -\int_{V_i}^{0} p_i dV = p_i V_i \tag{7–15}$$

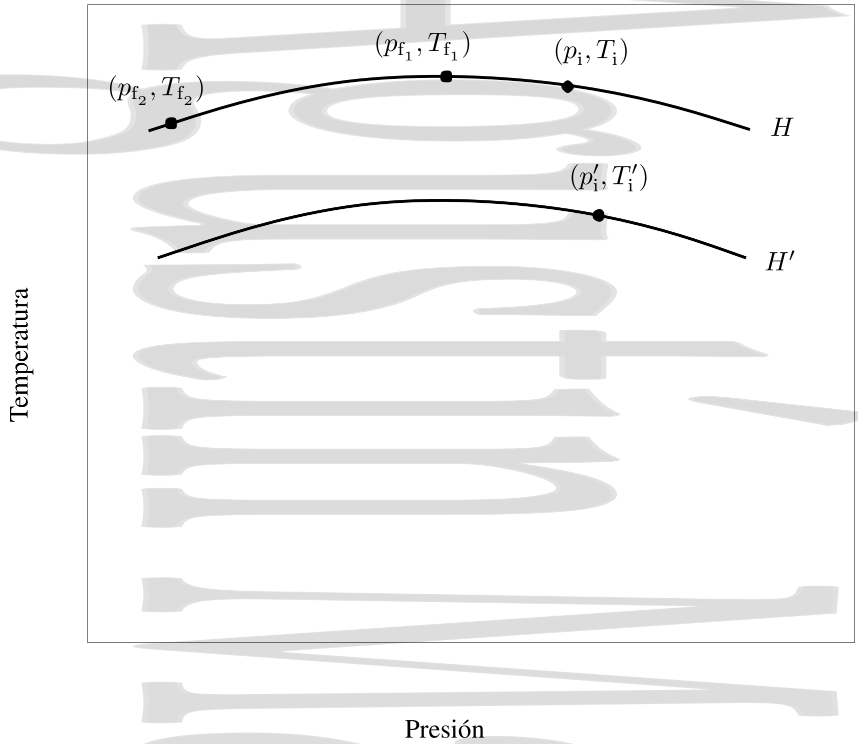


Figura 7–6: Isoentálpicas en una expansión Joule-Kelvin o proceso de estrangulación. Se producirá calentamiento o enfriamiento en el proceso dependiendo de los estados inicial y final.

Análogamente, el trabajo realizado sobre el mismo gas por el pistón derecho (ahora es el gas el que trabaja) es

$$W_2^{\text{sobre}} = -\int_0^{V_f} p_f dV = -p_f V_f \tag{7–16}$$

donde estamos considerando un proceso muy lento (cuasiestático) entre los estados inicial y final, en el cual la presión está bien definida en todo momento en los recintos a ambos lados del estrangulación. A partir del primer principio se tiene

$$Q = 0 = \Delta U - W^{\text{sobre}} = U_f - U_i + p_f V_f - p_i V_i = (U_f + p_f V_f) - (U_i + p_i V_i) = H_f - H_i$$

es decir,

$$H_i = H_f \tag{7–17}$$

el proceso de estrangulación es un proceso *isoentálpico*.

Condiciones de enfriamiento.

El diagrama más conveniente para discutir las condiciones de enfriamiento en un proceso de estrangulación es el diagrama $p - T$ (Figura 7–6). Partiendo de una misma situación inicial (p_0, T_0) se puede hacer pasar el gas a un estado final (p_1, T_1) mediante un proceso de estrangulación en el cual se llega a un estado final de la misma entalpía que el inicial. Igualmente, se podría hacer pasar el gas desde el mismo estado inicial a un estado final distinto (p_2,T_2) mediante un proceso de estrangulación en el cual la entalpía permanece constante como se acaba de ver. Partiendo del mismo estado inicial, y repitiendo el experimento muchas veces, se obtendría el lugar geométrico de los puntos que representan los posibles estados finales de equilibrio a los que se puede llegar desde el estado (p_0, T_0) en un proceso de este tipo. Como todos estos estados tienen la misma entalpía la línea representada es una isoentálpica. Para la isoentálpica representada en la figura 7–6, con los estados indicados, se observa que en el paso del estado inicial (p_0, T_0) al estado (p_1, T_1) hay un aumento de temperatura, mientras que en el paso del mismo estado inicial al estado

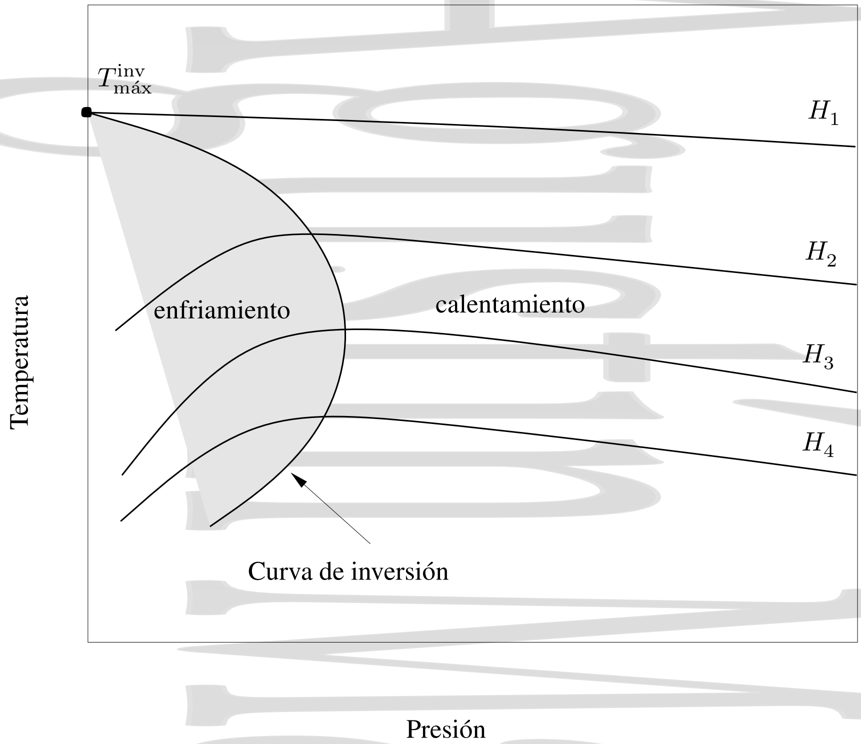


Figura 7–7: Curva de inversión en una expansión Joule-Kelvin. Los máximos de las distintas isoentálpicas forman la curva de inversión. las isoentálpicas correspondientes a un gas ideal serían líneas horizontales en el diagrama.

Tabla 7–3: Temperaturas máximas de inversión para algunos gases.

Gas	$T^{\rm inv}_{\rm mx}$ (K)
Argon	723
Nitrógeno	621
Hidrógeno	205
helio	51

final (p_2, T_2) se produce un enfriamiento. Vemos entonces que en el proceso de estrangulación puede haber tanto calentamiento como enfriamiento.

Si se repite el mismo proceso partiendo de distintos estados iniciales a distintas entalpías, se obtienen isoentálpicas como las de la figura 7–7. Los máximos de estas isoentálpicas caen en la *curva de inversión*, que separa las regiones a partir de las cuales se produce calentamiento o enfriamiento, dependiendo del estado inicial. Para una temperatura inicial y una diferencia de presión dadas, el enfriamiento máximo tendrá lugar cuando el estado inicial se encuentra sobre la curva de inversión. La temperatura correspondiente a cada punto en la curva de inversión es la *temperatura de inversión*. Para que se produzca enfriamiento, la temperatura inicial debe escogerse de forma que sea inferior a la temperatura máxima de inversión $T^{\rm mx}_{\rm inv}$, correspondiente a la intersección de la curva de inversión y el eje de temperaturas. En la tabla 7–3 se dan las temperaturas máximas de inversión para distintos gases.

Variación de temperatura. El coeficiente de Joule-Kelvin.

Para obtener la variación de temperatura en una expansión de Joule-Kelvin procederemos de forma análoga a como hicimos para obtener el coeficiente de Joule para la expansión libre en el apartado 7.4.1.

Como la entalpía es una función de estado su variación en un proceso depende únicamente de sus valores en los estados inicial y final, y no del proceso concreto que ha tenido lugar, y su valor en un estado está unívocamente

determinado conociendo el valor de las variables termodinámicas en este estado, $H = H(p, T)$. Podemos despejar la temperatura en función de las variables presión y entalpía,

$$T = T(p, H)$$

lo que nos permite conocer la temperatura del sistema en un estado si conocemos su presión y su entalpía. La variación de temperatura que experimenta el sistema en un proceso dependerá por tanto únicamente de sus estados inicial y final, definidos por las variables presión y entalpía. Si, para un proceso infinitesimal desarrollamos en serie la expresión anterior, se tiene que

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp + \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p dH = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \qquad (7\text{–}18)$$

ya que el segundo término se anula al ser la expansión de Joule-Kelvin un proceso a entalpía constante. Integrando esta expresión se tiene

$$\Delta T = \int_{p_\mathrm{i}}^{p_\mathrm{f}} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp \qquad (7\text{–}19)$$

La derivada parcial $(\partial T/\partial p)_H$ es el *coeficiente de Joule-Kelvin* μ_{JK}. Para obtener el cambio de temperatura que tiene lugar en el proceso hay que realizar la integral (7–19) una vez se ha expresado el coeficiente de Joule-Kelvin en términos de las variables p, V y T.

El problema que surge al observar la expresión del coeficiente de Joule-Kelvin

$$\mu_{\mathrm{JK}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \qquad (7\text{–}20)$$

es que aparece una entalpía H en la expresión que no es inmediata de obtener a partir de la ecuación de estado. Ahora bien, si aplicamos la regla cíclica

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T = -1$$

tenemos inmediatamente que

$$\mu_{\mathrm{JK}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T \qquad (7\text{–}21)$$

Como $(\partial H/\partial T)_p$ es la capacidad calorífica a presión constante C_p, el primer término de la derecha es precisamente su inversa. Continuemos con el segundo término. Partiendo de la definición de entalpía $H = U + pV$ se obtiene, para un proceso reversible infinitesimal, la ecuación central de la termodinámica,

$$dH = TdS + Vdp \qquad (6\text{–}25)$$

La derivada parcial de la entalpía respecto de la presión a temperatura constante queda

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \qquad (7\text{–}22)$$

y si tenemos en cuenta la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

se tiene

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

De esta forma, el coeficiente de Joule-Kelvin queda en la forma

$$\mu_{\mathrm{JK}} = \frac{1}{C_p}\left\{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right\} \qquad (7\text{–}23)$$

que puede obtenerse si se conoce la ecuación de estado y la capacidad calorífica a presión constante del gas, y que puede tener tanto un valor positivo como un valor negativo. Integrando este coeficiente entre los estados inicial y final se obtiene la variación de temperatura para el proceso de estrangulación, que puede ser positiva o negativa.

Para un gas ideal $(\partial V/\partial T)_p$ es nR/p, esto es, V/T y por tanto, el coeficiente de Joule-Kelvin es cero, por lo que para un gas ideal no hay variación de temperatura en este proceso de estrangulación. Para un gas real es necesario calcular el coeficiente de Joule-Kelvin a partir de la ecuación (7–23) con la ecuación de estado escrita como un desarrollo del virial.

El proceso de estrangulación tiene una gran importancia, especialmente en la licuefacción de gases.

Capítulo 8

Potenciales termodinámicos

Índice del capítulo

8.1. Introducción **107**
8.2. La energía interna U. **107**
8.3. La entalpía H. **108**
8.4. La energía libre de Helmholtz F. **109**
8.4.1. Definición de F. 109
8.4.2. La energía libre de Helmholtz y el trabajo máximo 109
8.5. La función de Gibbs G. **111**
8.5.1. Definición de G. 111
8.5.2. La función de Gibbs y la condición de equilibrio en un proceso monotermo y monobaro. 111
8.5.3. La función de Gibbs y el trabajo útil máximo. 112
8.6. Las relaciones de Maxwell. **113**
8.6.1. Un ejemplo de su uso. 114

8.1. Introducción

Hemos visto que el primer principio de la termodinámica permite definir la energía interna como la energía total del sistema en la que se incluyen términos de energía cinética así como diversos términos de energía potencial de interacción (vibracional, rotacional, etc...) entre las distintas partículas. El segundo principio de la termodinámica nos permitía llegar a una definición de entropía y era posible combinar ambos principios para procesos reversibles en la ecuación central de la termodinámica,

$$TdS = dU + pdV \qquad (6\text{–}25)$$

Sin embargo, para ciertos procesos termodinámicos es más conveniente introducir otras funciones de estado adicionales, que son más adecuadas a estos procesos y proporcionan una relación más directa con el experimento que la que se obtendría solamente con el uso de la energía interna.

Estas funciones son la entalpía, la energía libre de Helmholtz y la función de Gibbs. Hay una quinta función, el potencial químico μ que es útil cuando se trata con sistemas abiertos cuya masa es constante, y que no consideraremos por el momento. Las definiciones de todos estos potenciales termodinámicos son las siguientes:

Energía interna	U
Entalpía	$H = U + pV$
Energía libre de Helmholtz	$F = U - TS$
Función de Gibbs	$G = H - TS = U - TS + pV$

8.2. La energía interna U.

Si escribimos U a partir de la ecuación central de la termodinámica

$$dU = TdS - pdV$$

y recordamos que para una evolución entre dos estados dados del sistema, al ser la variación de energía interna obtenida de esta expresión independiente del tipo de proceso, cualquier relación que se obtenga de ahí también lo será.

Si expresamos la energía interna U en función de las variables independientes S y V, y desarrollamos en serie la función de dos variables $U(S, V)$, se tiene,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \tag{8–1}$$

que, comparando con la ecuación central de la termodinámica nos da

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \qquad \text{y} \qquad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \tag{8–2}$$

de donde podríamos obtener T y p una vez conocida $U(S, V)$ en función de sus variables naturales S y V.

Recordemos ahora la relación ya conocida para la capacidad calorífica a volumen constante,

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT}.$$

Para un proceso a volumen constante, $W = 0$ y, por tanto $dU = \delta Q_V$ siendo la variación de energía igual al calor intercambiado. Si el proceso es además reversible, se tiene que $dU = \delta Q_V = TdS$ para el proceso isocoro reversible. Así, se tiene

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = (\text{reversible}) = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V \tag{8–3}$$

Para un sistema aislado térmicamente, $\delta Q = 0$ y por tanto, se cumple $dU = \delta W$, la disminución de energía interna es igual al trabajo realizado por el sistema. Si el proceso es además reversible, $\delta W^{\text{sobre}} = -pdV = dU$.

8.3. La entalpía H.

Habíamos definido la entalpía como

$$H = U + pV$$

Si diferenciamos esta expresión se tiene

$$dH = dU + pdV + Vdp \tag{8–4}$$

que da, teniendo en cuenta que el trabajo reversible es pdV y que el calor intercambiado es entonces $dU + pdV$ que, expresado para un proceso reversible es además $Q = TdS$,

$$dH = TdS + Vdp \tag{8–5}$$

Esta relación obtenida para procesos reversibles nos permite obtener la variación de entalpía para cualquier proceso al ser la entalpía una función de estado. Si escribimos H en las variables S y p, es decir $H(S, p)$, y desarrollamos en serie, se tiene,

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \qquad \text{y} \qquad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \tag{8–6}$$

Ya vimos que en un proceso isobaro y reversible a presión constante, se cumplía que $\delta Q_p = dH$, como se puede comprobar en la ecuación anterior al considerar $dp = 0$. Así, para un proceso reversible se tiene, para la capacidad calorífica a presión constante,

$$C_p = \left(\frac{\delta Q_p}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = (\text{reversible}) = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = C_p \tag{8–7}$$

Para un proceso irreversible a presión constante, el trabajo total hecho por el sistema (que puede ser un gas en un cilindro que sufre una reacción química),

$$W^{\text{sobre}} = \int_0^{\Delta V} -pdV = \int_0^{\Delta V} -p_0 dV = -p_0 \Delta V$$

donde V sería por ejemplo el volumen del gas producido en la reacción química. La primera ley de la Termodinámica nos da, para este caso,

$$\Delta U = Q_p - p_0 \Delta V$$

donde ΔU es la variación de energía interna del sistema completo y Q_p el calor generado en la reacción. Como $H = U + pV$ y $p = p_0$ es constante, la variación de entalpía es

$$\Delta H = \Delta U + p_0 \Delta V$$

que, tras comparar ambas expresiones da,

$$\Delta H = Q_p \tag{8–8}$$

donde el estudio se ha hecho para un proceso a presión constante, pero irreversible y, por tanto, no se ha utilizado la expresión $dH = \delta Q_p$ de antes. El único requisito exigido es que el sistema evolucione lentamente y que, por tanto, la presión se mantenga constante en p_0.

8.4. La energía libre de Helmholtz F.

8.4.1. Definición de F.

La energía libre de Helmholtz o función de Helmholtz es el potencial termodinámico apropiado para problemas en los cuales las variables relevantes son la temperatura y el volumen. Su utilidad principal se encuentra en la mecánica estadística y se define como

$$F = U - TS \tag{8–9}$$

que, en forma diferencial queda como

$$dF = dU - TdS - SdT$$

Teniendo en cuenta que, para un proceso reversible $TdS = \delta Q$ y que el primer principio de la termodinámica da directamente $dU - Q = W^{\text{sobre}} = -pdV$ se tiene que, para un proceso reversible,

$$dF = -pdV - SdT \tag{8–10}$$

Como la energía libre de Helmholtz es una función de estado, este resultado depende únicamente de los estados inicial y final y no del proceso concreto que está teniendo lugar. Escribiendo F en función de las variables T y V es decir, como $F(T, V)$ y desarrollando, se tiene

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$$

de donde, comparando ambas expresiones, se llega al resultado

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \qquad \text{y} \qquad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{8–11}$$

que permite obtener la entropía y la presión si se conoce la energía libre de Helmholtz en función de sus variables canónicas $F(V, T)$.

8.4.2. La energía libre de Helmholtz y el trabajo máximo

En un sistema puramente mecánico en el cual no hay intercambios de calor es evidente que el trabajo realizado por el sistema debe ir acompañado de una disminución de la energía interna del mismo. En un sistema termodinámico general en el cual hay intercambios de energía tanto en forma de calor como en forma de trabajo mecánico la situación es algo más complicada.

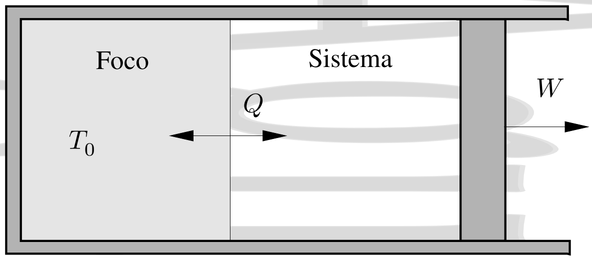


Figura 8–1: Proceso monotermo en el cual un sistema está en contacto térmico permanente con un foco térmico a una temperatura T_0 a través de una pared diatérmica y rígida.

Obtendremos ahora una relación simple para el trabajo realizado por un sistema que se encuentra en contacto térmico con el exterior a una temperatura constante T_0 de forma que los estados inicial y final del sistema estén a la misma temperatura T_0, aunque las temperaturas intermedias del sistema no sean T_0 o ni siquiera estén definidas si el proceso es irreversible. A este tipo de procesos se les denomina *procesos monotermos*.

Consideremos un sistema en contacto térmico con un foco térmico a una temperatura T_0 como se muestra en la figura 8–1. En este sistema puede intercambiarse calor entre el sistema y el foco térmico. Como éste es el único flujo de calor existente, el conjunto formado por el sistema y el foco está rodeado por una pared adiabática. El sistema puede realizar trabajo sobre el exterior, porque sus paredes no son necesariamente rígidas, bien trabajo de volumen (mecánico), bien trabajo eléctrico o de otro tipo. Si denominamos ΔS a la variación de entropía del sistema y $\Delta S_{\rm foco}$ a la variación de entropía del foco, el principio de máxima entropía nos da que la entropía total debe ser

$$\Delta S + \Delta S_{\rm foco} \geq 0$$

Si denominamos Q al calor intercambiado por el sistema, el foco intercambiará un calor $-Q$ y por tanto su variación de entropía será $-Q/T_0$, al permanecer constante la temperatura T_0 del foco durante el proceso. Podemos escribir entonces el principio de máxima entropía como

$$\Delta S - \frac{Q}{T_0} \geq 0$$

o directamente como

$$Q \leq T_0 \Delta S \tag{8–12}$$

Recordemos ahora que el primer principio de la Termodinámica nos daba $\Delta U = Q + W^{\rm sobre}$, que se puede escribir como

$$\Delta U - Q - W^{\rm sobre} = 0$$

Ahora bien, acabamos de ver que $Q \leq T_0 \Delta S$, por lo que podemos escribir la expresión anterior como

$$\Delta U - W^{\rm sobre} - T_0 \Delta S \leq 0$$

que, reagrupando términos queda

$$\Delta(U - T_0 S) - W^{\rm sobre} \leq 0$$

La energía libre de Helmholtz está definida como $F = U - TS$ y es una función de estado al estar definida en función de funciones de estado y variables termodinámicas. De esta forma, su variación en el proceso monotermo que estamos analizando es $\Delta F = \Delta U - \Delta TS = \Delta U - \Delta T_0 S$ al ser iguales las temperaturas en los estados de equilibrio inicial y final, por lo que se cumplirá que $\Delta F \leq W^{\rm sobre}$ o que

$$W^{\rm por} = -W^{\rm sobre} \leq -\Delta F \tag{8–13}$$

Es decir, en un proceso en el cual las temperaturas inicial y final son las del entorno, el trabajo máximo que se puede obtener del mismo ($W^{\rm por}$) es igual o menor que la disminución de la energía libre de Helmholtz F. La igualdad evidentemente correspondería al caso de un proceso reversible.

8.5. La función de Gibbs G.

8.5.1. Definición de G.

La función de Gibbs tiene su aplicación en procesos en los cuales las variables importantes son la presión y la temperatura, y se define como

$$G = H - TS \tag{8–14}$$

Por tanto, para un cambio infinitesimal, se tiene:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

que, teniendo en cuenta que

$$dH = Vdp + TdS$$

da

$$dG = Vdp - SdT \tag{8–15}$$

que, como le corresponde a una función de estado como es la función de Gibbs es independiente del proceso (Como siempre el cálculo se realizaría a través de un proceso reversible entre los mismos estados inicial y final que el proceso real, que puede ser irreversible).

Es evidente que, en particular se cumple que, para un proceso reversible a T y p constantes la función de Gibbs G no varía.† Escribiendo la función de Gibbs en función de las variables presión y temperatura $G(p,T)$ y desarrollando en esas variables se tiene:

$$dG = dG(p,T) = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \tag{8–16}$$

que, al comparar los coeficientes con los de la ecuación 8–15 da:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad \text{y} \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \tag{8–17}$$

lo que permite obtener V y S una vez se conoce $G(p,T)$.

8.5.2. La función de Gibbs y la condición de equilibrio en un proceso monotermo y monobaro.

Consideremos ahora un sistema termodinámico que se encuentra en contacto térmico con un foco térmico a una temperatura T_0 y en contacto mecánico a través de una pared móvil con un sistema cuya presión p_0 no varía (y que por tanto, actúa como un "foco mecánico"). Una situación de este tipo ocurre en los cambios de estado de una sustancia o en reacciones químicas a la presión y temperatura de la atmósfera.

En estas condiciones, en cualquier proceso del sistema entre dos estados de equilibrio inicial y final que las cumplan, las temperaturas inicial y final serán las mismas (*proceso monotermo*), así como las presiones inicial y final (*proceso monobaro*). Esto no significa que esto ocurra en las etapas intermedias del proceso, que en general será irreversible. Por ejemplo, en una reacción química abierta a la atmósfera, la presión y la temperatura en las etapas intermedias no serán iguales a las que hay en los estados inicial y final. De hecho los estados intermedios no serán estados de equilibrio y éstas no estarán ni definidas en el conjunto del sistema.

Para un proceso general, la entropía del universo debe aumentar (o permanecer invariable si el proceso es reversible),

$$\Delta S \geq \frac{Q_{\text{foco}}}{T_0} \qquad \Rightarrow \qquad Q - T_0 \Delta S \leq 0$$

donde ΔS es la entropía del sistema. Si utilizamos el primer principio de la Termodinámica,

$$\Delta U = Q + W^{\text{sobre}} \tag{4–22}$$

†Esto es lo que ocurre en las transiciones de fase.

y recordamos que para un proceso contra una presión exterior constante (véase la sección 4.1.7) el trabajo realizado sobre el sistema es $W^{\text{sobre}} = -p_0 \Delta V$ se tiene, para este sistema pVT,

$$Q - T_0 \Delta S = \Delta U - W^{\text{sobre}} - T_0 \Delta S = \Delta U + p_0 \Delta V - T_0 \Delta S \leq 0.$$

Agrupando términos, se obtiene

$$\Delta U + p_0 \Delta V - T_0 \Delta S = \Delta (U + pV - TS) \leq 0$$

para este proceso concreto con $T_{\text{i}} = T_{\text{f}} = T_0$ y $p_{\text{i}} = p_{\text{f}} = p_0$. La expresión entre paréntesis es la función de Gibbs y por tanto, para este proceso debe cumplirse

$$\Delta G \leq 0 \tag{8–18}$$

Como la función de Gibbs es una función de estado esta condición debe satisfacerse para cualquier proceso entre dos estados inicial y final a la misma temperatura y presión. En cualquiera de estos procesos, la función de Gibbs debe disminuir o permanecer constante si el proceso es reversible.

Si consideramos un proceso infinitesimal de este tipo en torno al equilibrio, éste será cuasiestático y reversible. Considerando la relación anterior, se tiene que para este proceso en torno al equilibrio,

$$dG = 0, \tag{8–19}$$

en el equilibrio la función de Gibbs se encuentra en un mínimo.

Así, la condición de equilibrio termodinámico en un sistema en contacto simultáneo con un foco térmico a T_0 y con un foco mecánico a p_0 es que éste se encuentre en un estado para el que la función de Gibbs tenga un mínimo.

La condición anterior nos da más información sobre la posibilidad de una reacción química en estas condiciones. Para que esto ocurra debe cumplirse $\Delta G < 0$ (a veces se le denomina condición de espontaneidad). En estas condiciones concretas de $T_{\text{i}} = T_{\text{f}} = T_0$ y $p_{\text{i}} = p_{\text{f}} = p_0$, nunca ocurrirá un proceso en el que $\Delta G > 0$.

8.5.3. La función de Gibbs y el trabajo útil máximo.

Hemos visto ya que en un proceso en el cual las temperaturas final e inicial son las de los alrededores y donde el calor se transfiere únicamente entre el sistema y su entorno, el máximo trabajo que se puede obtener del sistema es igual a la disminución de F. Consideremos ahora el sistema siguiente, un gas que se encuentre en un cilindro y que se expande o comprime con un cambio de volumen ΔV realizando un trabajo externo W^{por}, por ejemplo levantando un peso. Al realizar este trabajo el sistema realiza también un trabajo inútil $W^{\text{por}}_{\text{intl}} = p_0 \Delta V$ contra la atmósfera que se encuentra a una presión p_0 y una temperatura T_0. Otro ejemplo de producción de trabajo inútil sería una célula electrolítica en la que se produce un trabajo útil $I^2 R$ y un trabajo inútil realizado por los gases producidos que expanden el sistema.

Veamos ahora una forma elegante de eliminar este trabajo inútil de nuestras expresiones para el trabajo realizado por un sistema al cual se le permite expandirse entre dos estados que se encuentran a la misma presión p_0 y temperatura T_0. Para que esto sea posible, es evidente que es necesario un grado adicional de libertad, como por ejemplo el dado por una reacción química o por una transición de fase. En caso contrario, el hecho de que la presión y la temperatura permanezcan constantes e iguales a p_0 y T_0 respectivamente implicaría que el volumen también permanecería constante.

Para un proceso reversible, se ha visto anteriormente que $W^{\text{por}} = -W^{\text{sobre}} = -\Delta F$. Así, si el proceso tiene lugar a una presión constante p_0, el trabajo útil será

$$W^{\text{por}}_{\text{útil}} = -W^{\text{sobre}}_{\text{útil}} = -W^{\text{sobre}} - p_0 \Delta V = -\Delta F - p_0 \Delta V = -\Delta (F + p_0 V) = -\Delta (F + pV) = -\Delta G \tag{8–20}$$

para unos estados inicial y final a una presión p_0 y a una temperatura p_0. Para un proceso general, el trabajo realizado será menor y además debe cumplirse que $W^{\text{por}} = -W^{\text{sobre}} \leq -\Delta F$, por lo que en general se debe satisfacer

$$W^{\text{por}}_{\text{útil}} = -W^{\text{sobre}}_{\text{útil}} \leq -\Delta G = G_1 - G_2 \tag{8–21}$$

Así, la disminución de la función de Gibbs da el valor máximo del trabajo útil que se puede obtener en un proceso cuyos estados inicial y final se encuentran a un presión p_0 y a una temperatura T_0 (aunque sus valores en los estados intermedios sean distintos o incluso no estén definidos).

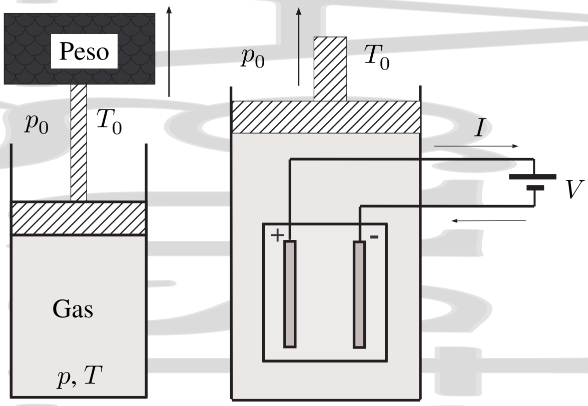


Figura 8–2: Ejemplos de trabajo inútil. Un pistón que levanta un peso realiza un trabajo inútil contra la atmósfera además del trabajo útil que realiza levantando el peso. En una célula electrolítica, además del trabajo útil realizado por la célula, los gases producidos realizan un trabajo inútil contra la atmósfera.

Tabla 8–1: Resumen de los distintos potenciales termodinámicos, con su forma diferencial y las variables canónicas de cada uno de ellos.

Potencial termodinámico		Forma diferencial	Variables naturales
Energía interna	U	$dU = TdS - pdV$	S, V
Entalpía	$H = U + pV$	$dH = TdS + Vdp$	S, p
Función de Helmholtz	$F = U - TS$	$dF = -SdT - pdV$	T, V
Función de Gibbs	$G = H - TS$	$dG = -SdT + Vdp$	T, p

8.6. Las relaciones de Maxwell.

Los potenciales termodinámicos que hemos tratado son todos funciones de estado, es decir su valor depende únicamente del estado en que se encuentra el sistema. Matemáticamente esto se expresa diciendo que son diferenciales exactas. Si una variación infinitesimal de una función f de dos variables $f(x, y)$ se expresa de la forma

$$df = X dx + Y dy$$

la condición matemática que debe cumplir para ser una diferencial exacta es

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \tag{8–22}$$

Recordemos ahora las expresiones obtenidas para los distintos potenciales termodinámicos en función de sus variables canónicas, resumidas en la tabla 8–1. Si retomamos la expresión que aparece en la tabla para la energía interna (ec. 8–1) y recordamos que U es una función de estado y, por tanto dU es una diferencial exacta que debe cumplir la ecuación (8–22), se obtiene directamente

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{8–23}$$

que es la primera relación de Maxwell.

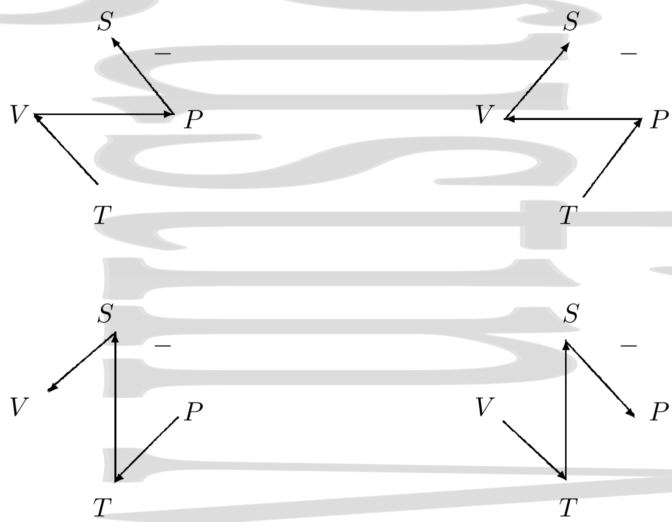
De forma análoga si tomamos la expresión para la energía interna (ec. 8–4) y la relación que deben cumplir las diferenciales exactas se tiene la segunda relación de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p . \tag{8–24}$$

Repitiendo el proceso para la energía libre de Helmholtz (ec. 8–10) se obtiene la tercera relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tag{8–25}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \qquad\qquad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$



$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \qquad\qquad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Figura 8–3: Una sencilla regla mnemotécnica para recordar las relaciones de Maxwell. Cada una de las Z de la figura nos da una de las relaciones de Maxwell.

y mediante el mismo procedimiento se obtiene, a partir de la relación para la función de Gibbs (ec. 8–15) la cuarta relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \tag{8–26}$$

Estas relaciones de Maxwell se usan con gran frecuencia en Termodinámica y, aunque son sencillas de obtener, no lo son tanto de recordar, por lo que no está de más alguna sencilla regla mnemotécnica que acuda en nuestra ayuda en estos momentos. Si observamos el cuadrado que se presenta en la figura 8–3 y trazamos las distintas zetas que se muestran en la figura se obtienen las distintas relaciones de Maxwell, teniendo en cuenta que siempre que aparecen en la misma derivada parcial la entropía y la presión aparece un signo negativo en la misma.

Para recordar el orden en que se escriben las distintas esquinas del cuadrado no está de más utilizar alguna frase fácil de recordar, como *"Signo menos para todo valor"*† o cualquier otra frase al gusto de cada cual.

8.6.1. Un ejemplo de su uso.

Consideremos un bloque de metal que se comprime de forma reversible e isoterma, a una temperatura T, desde una presión inicial p_{i} a una presión final p_{f}. Es obvio que en este proceso se producirá un intercambio de calor que vamos a calcular a continuación.

Conocemos que, para un proceso reversible infinitesimal, el calor intercambiado viene dado por

$$\delta Q_{\mathrm{rev}} = T dS$$

† En el libro de C.J. Finn[3] se proponía fundar la *"Society for the prevention of teaching vectors"*

por lo que el problema será expresar dS en términos de variables conocidas, con lo que tendremos resuelto el problema. Si expresamos la entropía en función de las variables p y T, dS vendrá dado por

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT$$

Como el proceso que estamos considerando es isotermo, el segundo término es cero, quedando,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

Si utilizamos la cuarta relación de Maxwell, que obtuvimos a partir de las expresiones para la función de Gibbs,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

se tiene que la variación de entropía dS es

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = -V\alpha_V\, dp \qquad (8\text{–}27)$$

por lo que el calor intercambiado en un proceso elemental en estas condiciones es

$$\delta Q_{\rm rev} = -TV\alpha_V\, dp \qquad (8\text{–}28)$$

y el calor total intercambiado es

$$Q = -\int_{p_{\rm i}}^{p_{\rm f}} TV\alpha_V\, dp \simeq -TV\alpha_V \int_{p_{\rm i}}^{p_{\rm f}} dp \simeq -TV\alpha_V\,(p_{\rm f} - p_{\rm i}) \qquad (8\text{–}29)$$

Para obtener esta última expresión hemos asumido que el cambio de volumen que se produce en este proceso es muy pequeño frente al volumen total del bloque metálico y que el coeficiente de dilatación α_V se mantiene constante en el intervalo de presiones considerado.

Capítulo 9

Transiciones de fase.

Índice del capítulo

9.1. Introducción. 117
- 9.1.1. Estados de la materia y fases. 117
- 9.1.2. La condición de equilibrio entre dos fases. 118
- 9.1.3. Superficies pVT de una sustancia pura. 118
- 9.1.4. El fluido supercrítico. 120

9.2. Transiciones de fase de primer orden. 121
- 9.2.1. Intercambio de calor en una transición de fase de primer orden. 122
- 9.2.2. Forma de la curva de equilibrio. 123
- 9.2.3. La ecuación de Clapeyron. 124
- 9.2.4. La ecuación de la curva de vaporización. 125

9.3. Transiciones de fase de orden superior o continuas. 126

9.1. Introducción.

9.1.1. Estados de la materia y fases.

Hemos comentado brevemente el capítulo dedicado a los gases reales que una sustancia puede cambiar sus características físicas y pasar de líquido a gas cuando las condiciones externas cambian.

Esto ocurre también en otras circunstancias. Por ejemplo, al aumentar la temperatura de un bloque de hielo éste se funde se convierte en agua. Al aumentar más la temperatura llega un momento en que el agua líquida se evapora y se convierte en vapor de agua. Hielo, agua líquida y vapor de agua son tres estados[†] en los que puede encontrarse una misma sustancia, el agua, y se les denomina *estados de agregación* o simplemente *estados de la materia*.

Como se ha visto en la sección 7.1, dedicada a las isotermas de Andrews en los gases reales, el sistema, aparte de encontrarse en uno u otro estado de agregación, también puede encontrarse en una situación en la que dos estados de una misma sustancia coexisten en equilibrio mutuo. Esto es lo que ocurre cuando se tiene agua líquida y hielo en un recinto adiabático a $0°$C y 1 atm con una masa constante de hielo. De hecho es incluso posible la coexistencia, en determinadas condiciones particulares de presión y temperatura, de los estados de la materia sólido, líquido y gas en equilibrio entre sí. Se tiene entonces el denominado *punto triple*. Cada uno de los procesos en los que una sustancia cambia de estado recibe un nombre específico, aunque a veces se utilizan otras denominaciones.

Una definición inicial de fase la identificaría con uno de esos tres estados de la materia y de hecho es el concepto que más nos interesará en este tema por lo que a menudo utilizaremos la palabra fase con ese significado. Sin embargo, en realidad ésta no es una definición completa de fase. Por ejemplo, dentro del estado sólido es posible tener distintos subestados con propiedades físicas distintas (p.ej., distinta simetría cristalina). Una definición de fase más estricta sería:

Una fase consiste en una región homogénea de la sustancia de límites definidos,

[†] Hay un cuarto estado de la materia, el plasma, que no consideraremos.

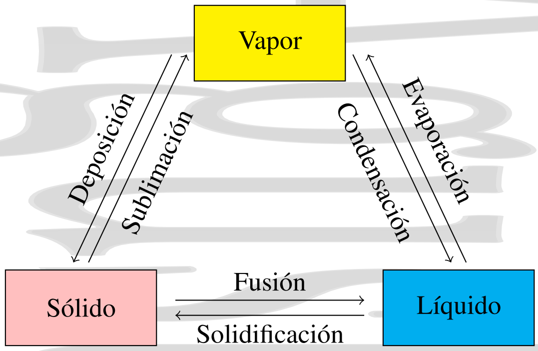


Figura 9–1: Nombres más habituales de los cambios de estado de la materia entre los distintos estados de agregación.

como por ejemplo el agua líquida del ejemplo anterior. Una mezcla homogénea de varios gases no sería más que una única fase, lo mismo que una mezcla homogénea de dos líquidos miscibles entre sí. Se produce un *cambio de fase* cuando una masa de una sustancia pasa de un estado físico a otro, bajo la influencia de una variación de las condiciones externas.

9.1.2. La condición de equilibrio entre dos fases.

Consideremos un sistema de masa total m constante, que está formado por un único componente, presente en dos fases que coexisten en equilibrio. Si la masa de la parte del sistema que se encuentra en la fase 1 es m_1 y la del que se encuentra en la fase 2 es m_2, se cumplirá $m = m_1 + m_2$. Denominando g_1 y g_2 a las funciones de Gibbs específicas en las fases 1 y 2, el valor de la función de Gibbs para el sistema completo en este estado será

$$G = m_1 g_1 + m_2 g_2.$$

En las condiciones de p y T invariables que se tienen en una transición de fase, la condición de equilibrio (véase la sección 8.5.2) será $dG = 0$ para el sistema completo y $dg_1 = 0$ y $dg_2 = 0$ para cada uno de los subsistemas 1 y 2 que también se encontrarán en equilibrio. Por tanto, se cumplirá

$$dG = 0 = dm_1 g_1 + dm_2 g_2.$$

Como la masa total del sistema permanece constante, se cumplirá $dm = dm_1 + dm_2 = 0$, quedando

$$g_1 = g_2. \tag{9–1}$$

La condición de equilibrio para la existencia de las dos fases es que sus funciones de Gibbs específicas sean iguales.

Así, si una parte del sistema pasa de la fase 1 a la fase 2 en las condiciones de p y T dadas, la función de Gibbs total no se altera,

$$G = m_1 g_1 + m_2 g_2 = m_1 g_1 + (m - m_1) g_2 = m g_1 = m g_2 = m g,$$

su valor se mantiene constante según cambian las proporciones relativas de las fases 1 y 2 en tanto ambas coexistan a las p y T dadas.

9.1.3. Superficies pVT de una sustancia pura.

Consideremos ahora el comportamiento de un sistema termodinámico descrito por las variables pVT. Si éste es un sistema termodinámicamente simple no necesitaremos más de dos de estas variables para describir un estado de equilibrio de este sistema, ya que p, V y T están relacionadas por la ecuación de estado en los estados de equilibrio. Representando p,V,T en un sistema de ejes ortogonales se tiene la superficie pVT. Una superficie pVT típica es la de la figura 9–2.

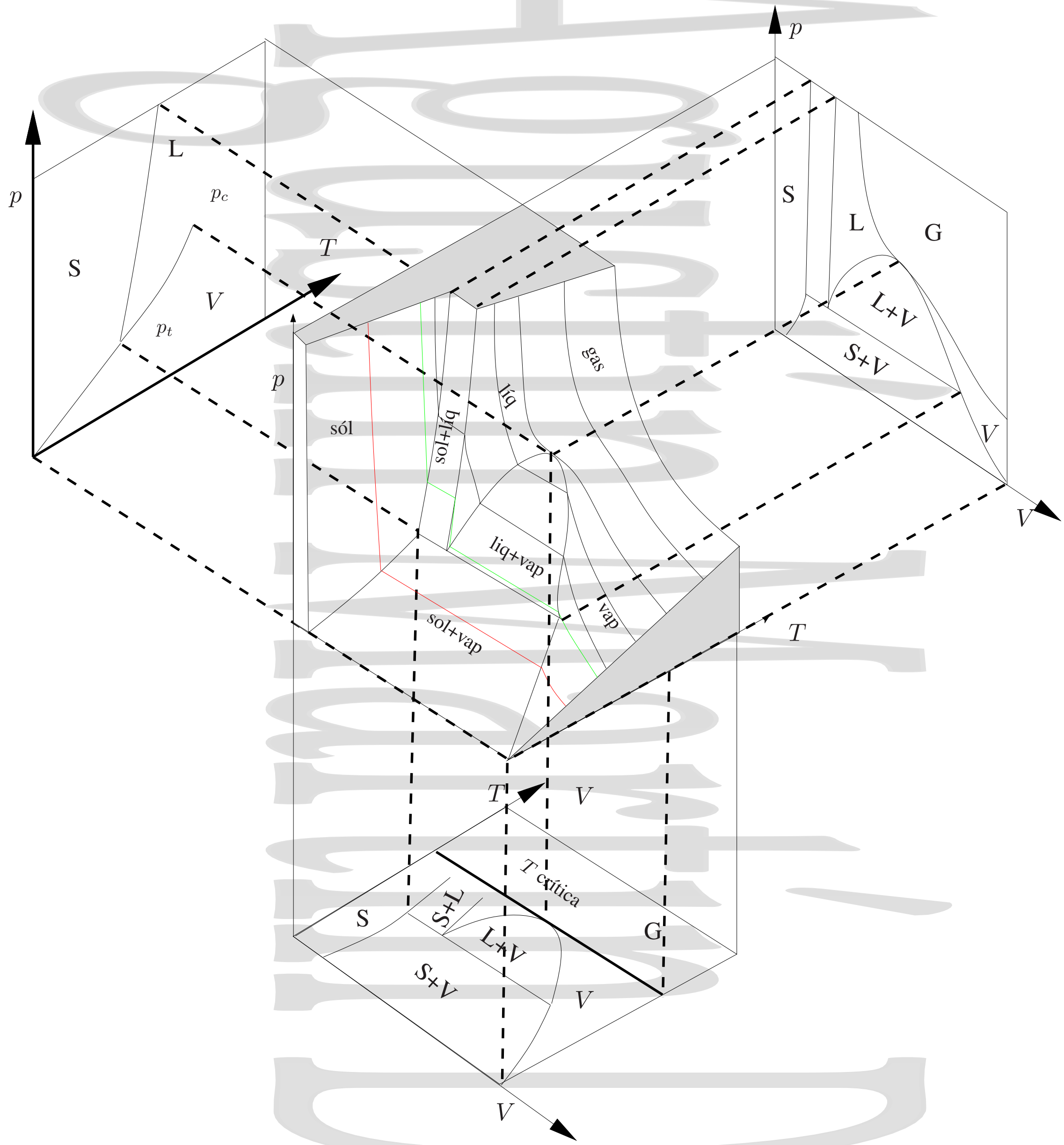


Figura 9–2: Superficie pVT de una sustancia pura típica para la que el volumen de la fase sólida es menor que el volumen de la fase líquida. En particular, éste no es el comportamiento del agua.

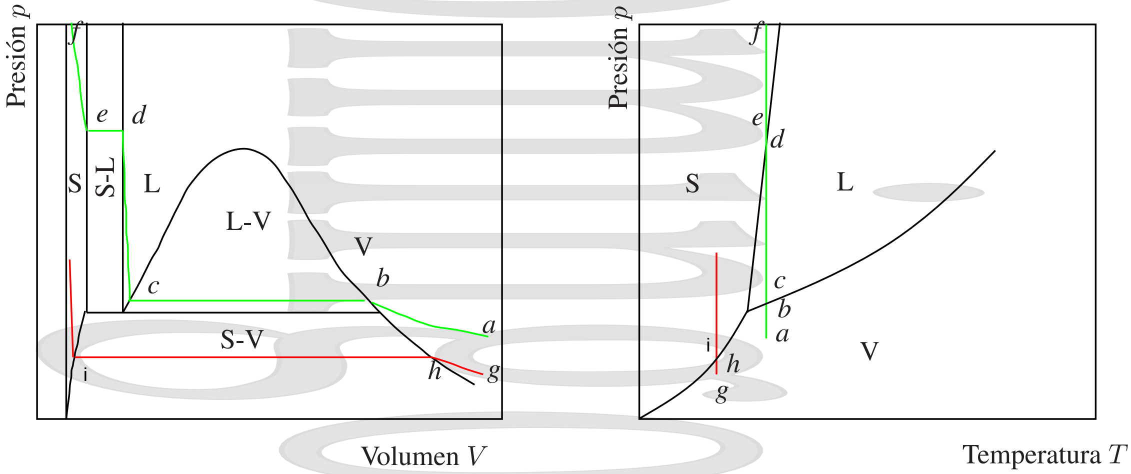


Figura 9–3: Detalle de algunos procesos vistos en paralelo en los diagramas pV y pT.

En el capítulo 7 dedicado a los gases reales ya hemos hablado del comportamiento vapor-líquido y gas. Consideremos el proceso *abc* a temperatura constante que se muestra en la figura 9–3. Ya vimos que al aumentar la presión de forma isoterma, el vapor que teníamos en *a* comienza a convertirse en líquido al llegar a *b* y se ha convertido completamente en líquido al llegar a *c*.

¿Qué ocurre si el proceso isotermo continúa? Si a partir de *c* seguimos aumentando la presión, el líquido se comprime en el tramo *cd* con una pendiente mucho mayor que la del gas en el tramo *ab*. En *d* se produce un nuevo cambio de estado, ahora sólido-líquido, coexistiendo ambos estados hasta *e* donde toda la sustancia ha pasado al estado sólido. A partir de *e*, al continuar el aumento de presión a T constante el ahora sólido se comprime también con una pendiente alta.

Si este proceso de compresión isotermo se hace a baja temperatura (a una temperatura menor que la temperatura del punto triple de la sustancia) se pasaría del estado gaseoso al estado sólido en un proceso *ghi* sin pasar por el estado líquido. Partiendo de vapor en el estado *g*, al llegar a *h* comienza a aparecer fase sólida directamente. En el intervalo *hi* coexistirían las dos fases sólido y vapor y al llegar al estado *i* todo el vapor se habría convertido directamente en sólido, que es lo que queda si continúa la compresión.

9.1.4. El fluido supercrítico.

Como hemos visto en el capítulo 7 dedicado a los gases reales, un fluido tiene unas características especiales en las cercanías del punto crítico con cambios importantes en su módulo de compresibilidad. Cuando la presión y la temperatura del fluido son superiores a las del punto crítico (y no se entra en zona de fase sólida), éste se encuentra en una situación muy especial a la que se denomina *fluido supercrítico*, en la que éste es homogéneo sin fases líquida y vapor separadas, pero es imposible distinguir si la sustancia está en fase líquida o en fase vapor.

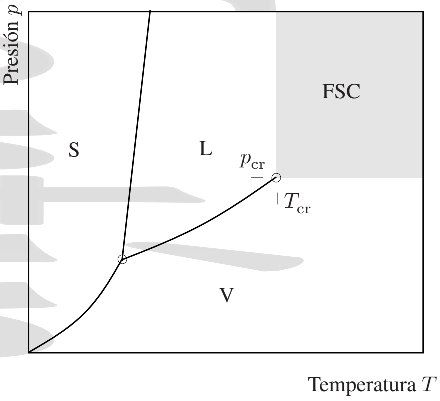


Figura 9–4: En la región sombreada la presión y la temperatura del fluido son superiores a su valor en el punto crítico. En estas condiciones el fluido se hace supercrítico (FSC).

Un fluido supercrítico no se encuentra en una fase definida (no es ni líquido ni gas) y tiene propiedades macroscópicas entre las del líquido y las del gas, algunas más próximas a los líquidos y otras a los gases, lo que les proporciona unas características muy especiales. Por ejemplo, el fluido supercrítico tiene una alta densidad más propia de un líquido, pero por otra tiene baja viscosidad y una difusividad entre la del líquido y la del gas. Su alta densidad facilita la solubilidad de otras sustancias en el fluido supercrítico y su baja viscosidad y mayor difusividad facilita la movilidad del mismo y su penetración en matrices porosas. Además, las propiedades del fluido supercrítico pueden ajustarse en cierta medida cambiando su presión y temperatura.

Los fluidos supercríticos tienden a ocupar todo el volumen del recipiente que los contiene. Además, al no haber superficie líquido-gas dentro de un fluido supercrítico, en éste no aparece tensión superficial. En cuanto a sus propiedades térmicas asociadas al intercambio de calor, éstas son más próximas a las de los líquidos

Una de las características más interesantes del fluido supercrítico es la alta solubilidad de muchas sustancias en el mismo. Esto se utiliza en procesos industriales de extracción de sustancias, dada la gran ventaja que supone utilizar sustancias no tóxicas (el CO_2 y el agua H_2O son los fluidos más utilizados en condiciones supercríticas) como disolvente alternativo. Por ejemplo, el CO_2 supercrítico se utiliza industrialmente para extraer la cafeína de los granos de café o en el proceso de extracción de esencias de plantas,tanto para uso medicinal como para la industria del perfume. Los fluidos supercríticos también se pueden utilizar en procesos de limpieza en seco o de teñido.

El inconveniente del trabajo con fluidos supercríticos es que, debido a las altas presiones de trabajo, las instalaciones en las que se utilizan son complejas y requieren una elevada seguridad, y por tanto una elevada inversión. Por este motivo su uso industrial está todavía limitado a ciertas áreas en las que la inversión se rentabiliza mejor.

9.2. Transiciones de fase de primer orden.

Estudiaremos ahora un tipo concreto de transiciones de fase, las transiciones de fase de primer orden. Estas son las que se producen con discontinuidad en el volumen y en la entropía entre las dos fases.

Si recordamos la expresión para la variación infinitesimal de la función de Gibbs en función de presión y temperatura,

$$dG = Vdp - SdT \qquad (8\text{–}15)$$

y las expresiones para el volumen y la entropía obtenidas a partir de la misma,

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad \text{y} \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad (8\text{–}17)$$

se observa que en una transición de fase de primer orden las derivadas parciales de la función de Gibbs frente a presión y temperatura (que son precisamente V y $-S$) presentan una discontinuidad en la transición.

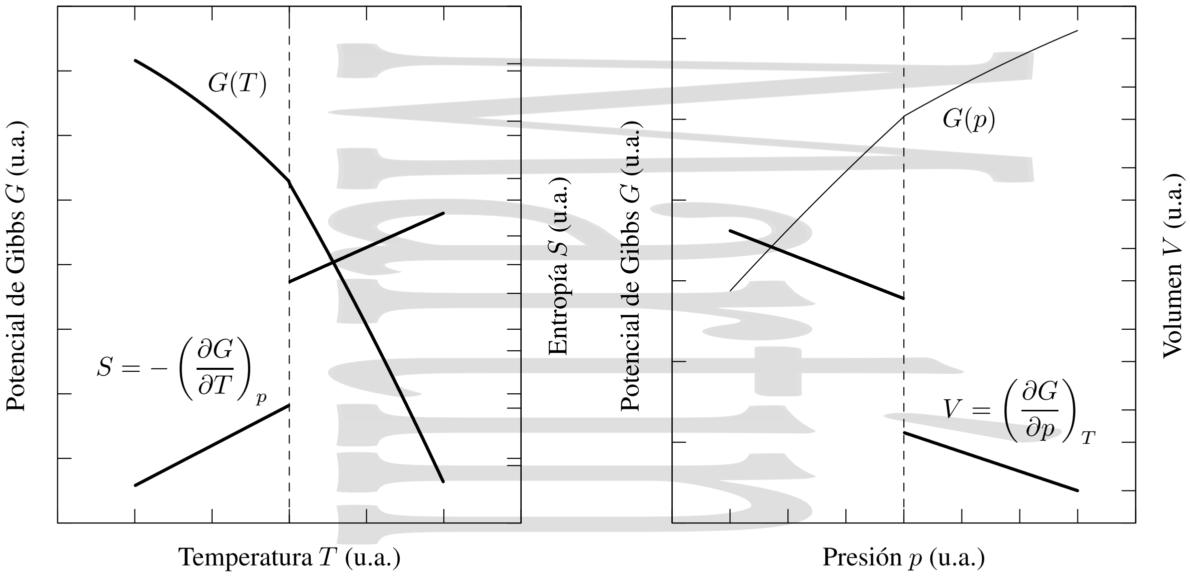


Figura 9–5: Comportamiento cualitativo del potencial de Gibbs y de sus derivadas en una transición de fase de primer orden. La pendiente del potencial de Gibbs en función de temperatura y presión cambia en la transición dando lugar a discontinuidades en la entropía y en el volumen.

Si en el proceso de transición de fase una fracción molar x de los n moles de una sustancia ha cambiado de la fase inicial 1 a la fase final 2, podemos escribir los valores de entropía S y volumen V del conjunto en función de la entropía y volumen molares de cada fase por separado (que deben ser distintas al tratarse de una transición de fase de primer orden), en las condiciones de p y T en las que se produce la transición,

$$S = n(1-x)s_{n_1} + nxs_{n_2}$$
$$V = n(1-x)v_{n_1} + nxv_{n_2}$$

que cambian de forma lineal con x durante la transición de fase.

Como la transición de fase se produce a presión y temperatura constantes y en ésta hay un cambio de volumen se cumple que durante la misma (es decir, cuando las dos fases coexisten), los coeficientes de compresibilidad a T constante y piezotérmico a p constantes se hacen infinitos

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \infty, \qquad \beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \infty.$$

9.2.1. Intercambio de calor en una transición de fase de primer orden.

El paso de una sustancia de una fase a otra en una transición de fase de primer orden está siempre relacionado con un desprendimiento o absorción de una cierta cantidad de calor, denominada *calor de transformación*. En el paso de líquido a gas se habla de *calor de vaporización*, en el caso de sólido a líquido se habla de *calor de fusión* y en el de sólido a gas de *calor de sublimación*. También se le denomina *calor latente*, aunque en este caso es necesario observar las unidades para saber si este calor se refiere a la totalidad de la materia, a un mol o a la unidad de masa.

Como la transición de fase a una temperatura dada tiene lugar a presión constante, el calor de transformación o calor latente L_{12} intercambiado al pasar de la fase 1 a la 2 será igual a la diferencia de entalpías H_1 y H_2 de la sustancia en esas fases.

$$L_{12} = H_2 - H_1 \qquad (9\text{–}2)$$

Si en una transición de fase se absorbe calor en la transición inversa se desprenderá calor, es decir $L_{21} = -L_{12}$. En general, la transición de fase en el calentamiento va acompañada de absorción de calor, de acuerdo con el *principio de Le Chatelier-Braun*,

> *Si cambian las condiciones externas de un sistema químico originalmente en equilibrio, éste evoluciona de forma que el cambio en las condiciones externas sea parcialmente contrarrestado.*

En el caso particular de las transiciones de fase, esto implica que en la transición de fase el sistema evoluciona oponiéndose al cambio de las condiciones externas e intentando minimizar su efecto. Así el calentamiento excita los procesos que requieren absorción de calor (ralentizando el aumento de temperatura durante dicha absorción de calor) de forma que parece como si hubiera una contraposición a la acción exterior.

En función de la entropía, el calor de transformación será

$$L_{12} = T(S_2^{\text{tot}} - S_1^{\text{tot}}) \qquad (9\text{–}3)$$

donde T es la temperatura a la que se produce la transición de fase y S^{tot} es la entropía del sistema completo en los estados 1 y 2 del proceso de transición de fase. Aquí se ve claramente que en una transición de fase de primer orden un cambio finito de la entropía debe estar asociado a un calor de transformación y que siempre que el estado final sea de mayor entropía el sistema debe absorber calor en la transición de fase.

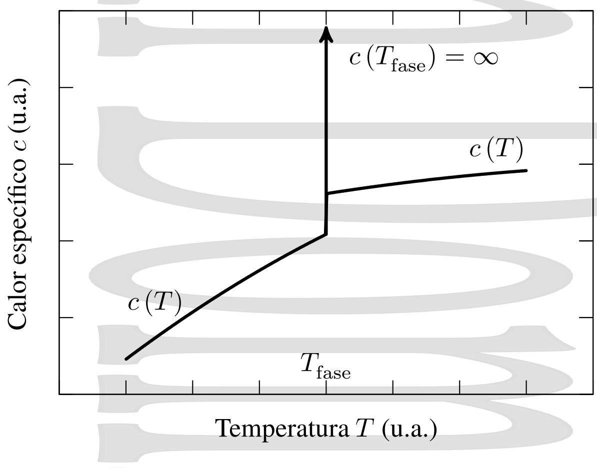


Figura 9–6: Comportamiento cualitativo del calor específico frente a la temperatura en una transición de fase de primer orden. Durante la transición de fase a la temperatura de transición T_{fase} su valor se hace infinito.

Como la transición de fase tiene lugar a T y p constantes y en la misma se produce un intercambio de calor, la capacidad calorífica del sistema se hace infinita mientras coexistan las dos fases en la transición,

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \infty$$

y sólo mientras coexistan. Esto no debe extrañar, cuando se habló del concepto de foco térmico en la sección 4.3.5 se puso como ejemplo de foco térmico un sistema en el que los estados sólido y líquido del agua coexisten y al mismo tiempo se comentó que en rigor, un foco térmico sería un sistema de capacidad calorífica infinita.

9.2.2. Forma de la curva de equilibrio.

Consideremos ahora un sistema compuesto de líquido y vapor que se encuentran en equilibrio y supongamos que se comprime de forma que la presión del sistema aumenta. La respuesta del sistema será estimular los procesos que disminuyen el volumen de la sustancia, de forma que el efecto de la compresión quede debilitado. Para ello se efectuará condensación del vapor, ya que en este proceso de paso de vapor a líquido se produce siempre una disminución de volumen.

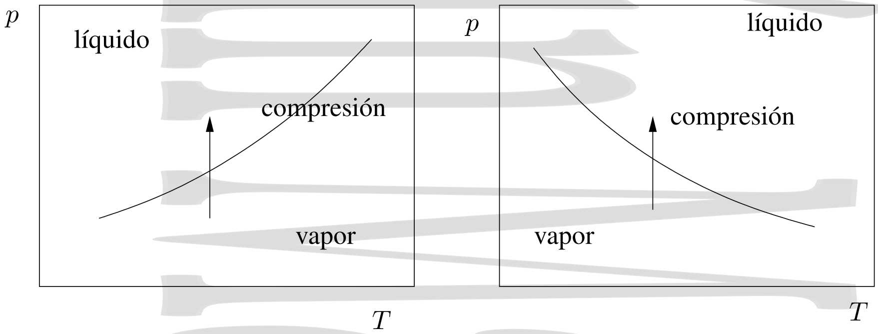


Figura 9–7: Posibles formas de la curva de equilibrio líquido-vapor. la fase vapor es siempre una fase de mayor temperatura que las fases sólida o líquida para una presión dada. Asimismo, las fases sólida o líquida son fases de mayor presión que la fase vapor para una temperatura dada.

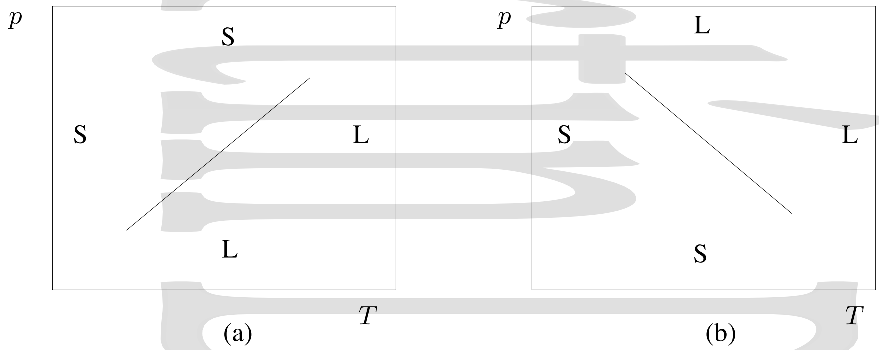


Figura 9–8: Posibles formas de la curva de equilibrio sólido líquido. Si la fase sólida es una fase de mayor presión que la fase líquida a una temperatura dada se tiene el comportamiento dado por (a). Si por el contrario, como ocurre en el agua, la fase líquida es una fase de mayor presión que la fase sólida a una temperatura dada, como ocurre por ejemplo en el agua, se tiene el comportamiento dado por (b). En ambos casos, la fase líquida es una fase de mayor temperatura que la fase sólida a una presión dada.

De este modo al producirse un aumento de la presión se produce un desplazamiento en el diagrama de la figura 9–7 hacia la región de fase líquida. Como para una presión dada el líquido es siempre una fase de más baja temperatura que el vapor, la curva de equilibrio líquido-vapor debe ser como la que se muestra en la parte (a) de la figura y no como la de la parte (b), ya que la temperatura de transición debe aumentar al aumentar la presión.

Este comportamiento tendrá lugar cuando la transición a la fase de alta temperatura vaya acompañada de aumento de volumen, como hemos visto que ocurre en las transiciones líquido-gas, y como ocurre en las transiciones de fase sólido-gas. Asimismo es el comportamiento habitual en la mayor parte de las transiciones de fase sólido-líquido.

Sin embargo, en ciertas sustancias, el proceso de fusión va acompañado de una disminución de volumen (como ocurre en el caso del agua y el hielo). En estos casos, el punto de fusión desciende al aumentar la presión y la curva de fusión tiene una pendiente negativa.

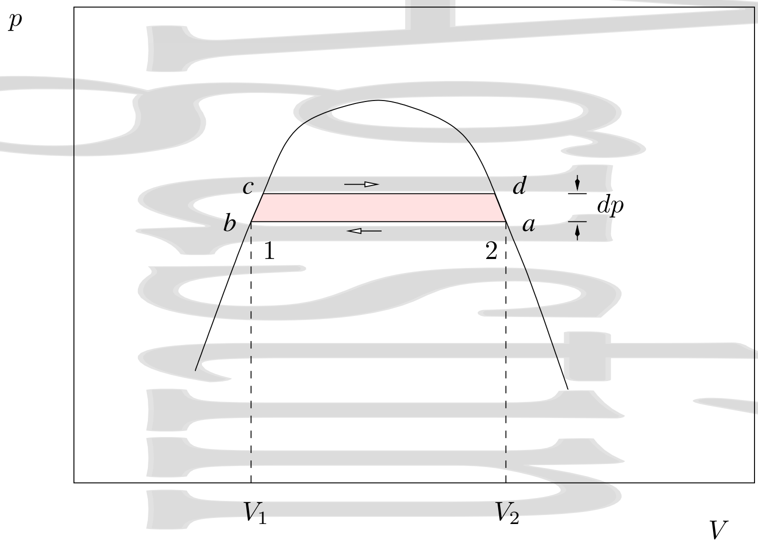


Figura 9–9: Consideremos un ciclo como el de la figura.

9.2.3. La ecuación de Clapeyron.

Todos estos resultados cualitativos se reflejan de forma cuantitativa en una expresión que relaciona la pendiente de la curva de transición (curva de equilibrio de fases) con el calor latente y con la variación de volumen en la transición. Esta expresión es la *ecuación de Clapeyron-Clausius*.

Para obtener esta ecuación consideremos el ciclo infinitesimal de la figura 9–9 realizado por una cierta cantidad de sustancia. Las partes isotermas de un ciclo de Carnot entre dichos dos focos térmicos serían por una parte la transición de esta sustancia de la fase 2 a la fase 1, que tiene lugar a una presión p (ab) y por otra la transición inversa de la fase 1 a la fase 2, que tiene lugar a una presión $p + dp$ (cd). Aunque para que el ciclo fuera realmente un ciclo de Carnot los lados bc y da debieran corresponder a adiabáticas, en el límite infinitesimal la diferencia entre el trabajo obtenido en el ciclo real de la figura 9–9 y el que se habría obtenido en un ciclo ideal de Carnot es despreciable, siendo este trabajo $(V_2 - V_1)dp$.

Por otra parte, este trabajo debe ser igual al producto del calor tomado del foco caliente (en la isoterma cd) por el rendimiento del ciclo de Carnot, $\eta_{_C} = dT/T$, donde dT es la diferencia de temperaturas entre las dos isotermas. El calor invertido L_{12} (tomado del foco caliente, o L_{21} si es el cedido al foco frío) es el calor latente de la transición. De esta forma, igualando se obtiene

$$|W| = \eta\, Q_{\mathrm{cal}} = (V_2 - V_1)\, dp \simeq \eta_{_C} = L_{12}\frac{dT}{T}$$

que habitualmente se escribe como

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12}}{T(V_2 - V_1)} \tag{9–4}$$

y se conoce como *ecuación de Clausius-Clapeyron* . Hay que resaltar que en esta ecuación L y V deben estar siempre referidos a la misma cantidad de materia.

Como se ve en la ecuación (9–4) la pendiente de la línea de coexistencia en un diagrama pT, dp/dT es inversamente proporcional a la diferencia de volúmenes $(V_2 - V_1)$. Como por ejemplo, en la evaporación la diferencia de volúmenes es grande y en la fusión pequeña, se tiene que las curvas de fusión deberán tener una pendiente mucho mayor que las curvas de vaporización. Para hacernos una idea de los órdenes de magnitud de las pendientes en cada caso consideremos el ejemplo del agua; para disminuir en un grado el punto de ebullición del agua basta con disminuir la presión en 27 mm de mercurio, mientras que para disminuir en un grado el punto de fusión del hielo es necesario un aumento de presión de 130 atm.

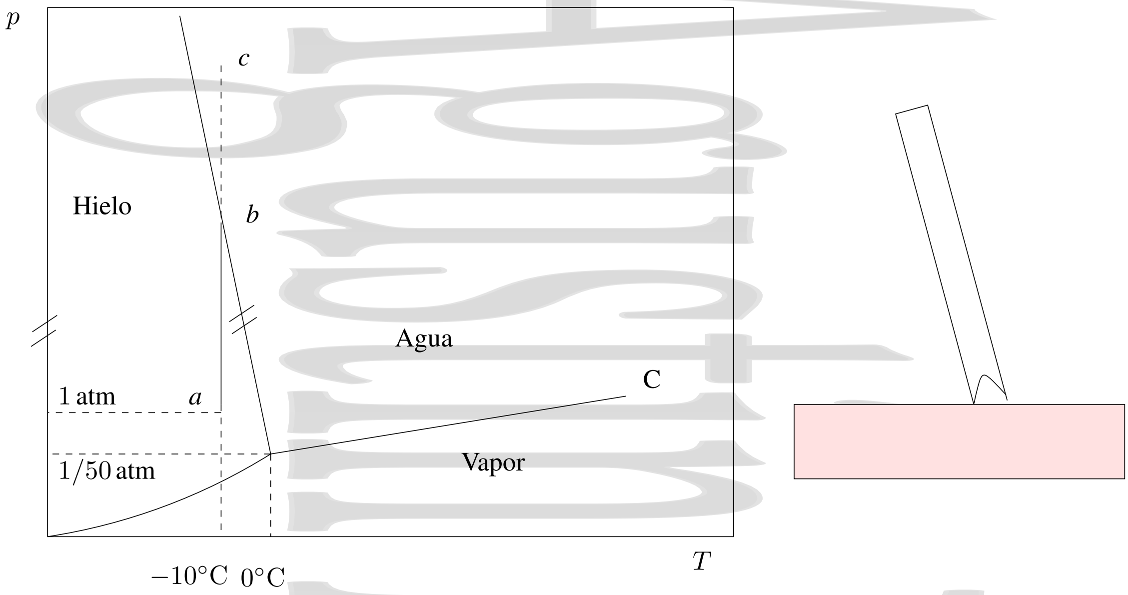


Figura 9–10: Transición de fase que tiene lugar el la cuchilla de un patín sobre hielo. Como todo el peso se reparte en una pequeña superficie se tiene un gran aumento de presión que da lugar a una transición de fase de fusión.

Como en la transición inversa la diferencia de volúmenes es la contraria, está claro que el calor latente deberá también ser el contrario, como se ha dicho anteriormente.

Hay que destacar una cosa más; dependiendo de si la transición de fase se hace con aumento o disminución de volumen, la pendiente de la curva de fusión será positiva o negativa. Consideremos por ejemplo el caso del agua. A $0°\mathrm{C}$ los volúmenes específicos del hielo y del agua son de $1{,}08\,\mathrm{cm}^3$/g y de $1\,\mathrm{cm}^3$/g respectivamente. Como el calor latente de fusión del hielo en agua es de 335 J/grado, se tiene una pendiente

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)^{\text{fusión}}_{\text{agua}} = -134\,\mathrm{atm/K} \tag{9–5}$$

que es una pendiente negativa, al contrario de lo que ocurre con más frecuencia.

Una consecuencia curiosa de este signo de la pendiente de la curva de fusión del agua es que podemos patinar sobre hielo. En efecto, la base de los patines tiene el aspecto de la figura 9–10, de forma que la cuchilla ejerce una enorme presión sobre el hielo ($\simeq 100\,\mathrm{atm}$.) Si el hielo sin presión está en a y por lo tanto en una situación en la que no hay agua, al ser comprimido pasa al estado b del diagrama. Ahora bien, en b se tiene agua líquida, por lo que lo que se está produciendo es fusión del hielo, la cuchilla se clava un poco más, el peso queda un poco más repartido y por tanto la presión en el hielo disminuye desde la correspondiente a b hasta una presión b en la línea de coexistencia sólido-líquido, actuando de esta forma el agua como lubricante. Si la temperatura inicial fuera muy baja no sería posible patinar sobre hielo, ya que no se alcanzaría la presión a la que se produce la fusión para esa temperatura tan baja.

Por el contrario, el esquí no es un efecto de presión. Aparte de las ceras especiales que se dan a los esquíes, la nieve se funde por rozamiento dando el agua que hace de lubricante.

El hecho de que la curva de fusión tenga pendiente negativa como en el agua es un comportamiento extremadamente inusual sólo compartido con unas pocas sustancias como el galio y el bismuto.

9.2.4. La ecuación de la curva de vaporización.

Denominamos vapor saturado al vapor que se encuentra en equilibrio con su líquido y tensión de vapor saturante a la presión parcial del vapor saturado.

Se puede considerar la curva de equilibrio líquido-vapor como la curva de dependencia de esta tensión con la temperatura. La presión del vapor saturado siempre aumenta con la temperatura, ya que el volumen del sistema siempre aumenta al producirse la evaporación de forma en general muy considerable (a 1600°C el volumen del vapor de agua es 1600 veces mayor que el del agua).

A temperaturas suficientemente altas la densidad del vapor saturado desciende tanto que adquiere las propiedades del gas perfecto, lo que permite obtener una expresión sencilla para la presión de vapor saturante en función de T. Si tenemos en cuenta que $V_\mathrm{g} \gg V_\mathrm{l}$ y expresamos V_g en función de p y T a través de la ecuación de estado de los gases perfectos, se tiene

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_V}{T(V_\mathrm{g} - V_\mathrm{l})} \simeq \frac{L_V}{TV_\mathrm{g}} = \frac{pL_V}{nRT^2}.$$

Reagrupando variables se tiene

$$\frac{dp}{p} = \frac{L_V}{nR}\frac{dT}{T^2}$$

que, al integrar, da

$$p(T) = C \cdot e^{-L_V/nRT} \tag{9–6}$$

donde C es una constante de integración que se obtiene conociendo alguno de los puntos de la curva de vaporización.

Como para la curva de coexistencia sólido-vapor también $v_\mathrm{g} \gg v_\mathrm{s}$, se obtiene una expresión similar para la curva de vaporización correspondiente a una transición de fase sólido-vapor, aunque obviamente con un calor de transformación distinto.

9.3. Transiciones de fase de orden superior o continuas.

Además de las transiciones de fase de primer orden que hemos presentado existen otras transiciones de fase en las que la primera derivada de la función de Gibbs G es continua frente a cambios de presión y temperatura. En estas transiciones de fase a la misma p y T el volumen y la entropía son las mismas en ambas fases y por tanto no tienen asociado un calor de transformación. Así, en estas transiciones de fase continuas, T, p, G, V y S no cambian en la transición de fase y por tanto la energía interna U, la entalpía H y la energía libre de Helmholtz F tampoco lo hacen.

En particular, en las transiciones de fase de segundo orden la discontinuidad aparece en las segundas derivadas de la función de Gibbs. Esto implica que la capacidad calorífica a presión constante C_p, el coeficiente de compresibilidad isotermo κ y el coeficiente piezotérmico isobaro β presentan una discontinuidad en una transición de fase de segundo orden, al cumplirse

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad \Rightarrow \quad \frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \tag{9–7a}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad \Rightarrow \quad \kappa V = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \tag{9–7b}$$

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \Rightarrow \quad \beta V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}, \tag{9–7c}$$

donde se han utilizado las expresiones (8–17). Midiendo estas discontinuidades se pueden obtener las condiciones en que se produce la transición.

Hay que resaltar que cuando hablamos de continuidad hablamos de continuidad en el volumen y en la entropía en el cambio de fase que tiene lugar a unos valores concretos de presión y temperatura. Como hemos visto en las secciones 7.1 y 9.1.2 es posible pasar de la fase gaseosa a la fase líquida de una sustancia en un proceso que tiene lugar en parte por encima del punto crítico. En este proceso el paso de una fase a otra de la sustancia no tiene lugar en unas condiciones determinadas de presión y temperatura sino de forma continua a lo largo del proceso y no se produce una transición de fase, aunque se parta de una fase y se termine en otra, por lo que no tiene nada que ver con lo que tratamos en esta sección.

Capítulo 10

Máquinas térmicas y frigoríficas reales.

Índice del capítulo

10.1. Análisis de una máquina térmica real. El ciclo de Otto. 127

10.2. Ciclos reales de refrigeración. 129

10.2.1. Refrigeración por compresión. 129

10.2.2. Fluidos refrigerantes utilizados. 130

10.2.3. Estudio del compresor adiabático. 131

10.2.4. Refrigeración por absorción. 132

10.2.5. Bomba de calor con captador solar. 132

10.1. Análisis de una máquina térmica real. El ciclo de Otto.

El ciclo de Carnot para una máquina térmica es un ciclo ideal, que en la práctica no se utiliza, ni siquiera aproximadamente. Las máquinas térmicas reales trabajan en una serie de ciclos distintos al de Carnot. Estos ciclos en realidad no son ideales, ya que en la práctica, los procesos que tienen lugar en una máquina térmica son irreversibles, pero a la hora de estudiarlos y de sacar conclusiones acerca del comportamiento de estas máquinas térmicas, se idealizan total o parcialmente a procesos reversibles.

Vamos a estudiar un ejemplo de un análisis simplificado de un sistema ideal en un caso concreto, el del comportamiento real de un motor de cuatro tiempos. El ciclo real de un motor de cuatro tiempos consta de las siguientes etapas, que se muestran en la figura 10–1:

EA Etapa de admisión Se introduce la mezcla de gasolina y aire en forma de vapor en el cilindro durante el retroceso de éste.

AB Etapa de compresión La mezcla se comprime.

BC Cerca del punto de máxima compresión, salta una chispa eléctrica en la bujía, produciéndose la ignición de la mezcla.

CD Etapa de explosión Al producirse la ignición, la mezcla de aire y gasolina explota produciéndose gran cantidad de gases y una expansión.

DE Etapa de escape Los humos producidos en la combustión se expulsan del cilindro.

Todas las etapas que se han descrito para este ciclo son irreversibles y su estudio termodinámico riguroso más que complicado es imposible. Así, ante la imposibilidad de este estudio riguroso, se hace un estudio idealizado del proceso como un ciclo de Otto.

El ciclo de Otto (figura 10–1) es una visión próxima, pero simplificada del ciclo real, donde éste se estudia como si el proceso tuviera lugar con un gas ideal en vez de con una mezcla de aire y gasolina, y en el cuál se supone que el calor es suministrado por fuentes externas en vez de por una reacción química de combustión. Además se eliminan las etapas de admisión y de escape. El ciclo quedaría de la siguiente forma:

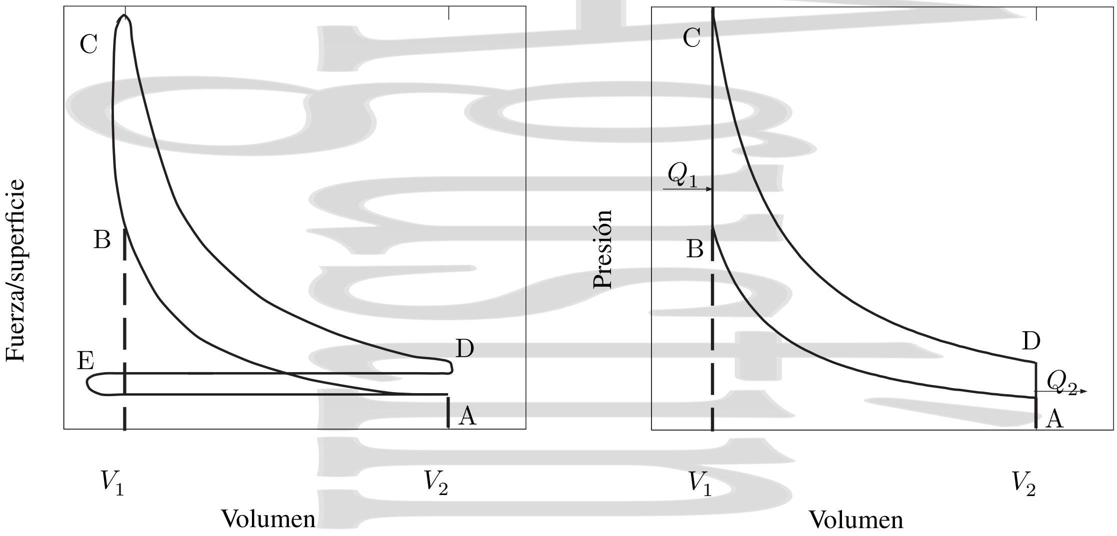


Figura 10–1: Ciclo real de un motor de cuatro tiempos (a) y su idealización como un ciclo de Otto (b). La línea continua que aparece en la representación gráfica del ciclo Otto real no quiere decir que el proceso sea reversible, ya que lo que se representa no es la presión del gas en el interior del cilindro, sino una presión efectiva que sería el cociente entre la fuerza ejercida sobre el cilindro y la sección del mismo representada frente al volumen del cilindro.

AB El pistón comprime el gas de forma reversible y adiabática (correspondería a la etapa de compresión), cumpliéndose la relación:

$$T_{\text{A}} V_1^{\gamma-1} = T_{\text{B}} V_2^{\gamma-1}$$

BC Se añade calor a volumen constante desde una fuente externa. El calor añadido será:

$$Q_1 = C_v (T_{\text{C}} - T_{\text{B}})$$

CD El gas se expande de forma adiabática y reversible (correspondería a la etapa de explosión), cumpliéndose:

$$T_{\text{C}} V_2^{\gamma-1} = T_{\text{D}} V_1^{\gamma-1}$$

DA El gas se enfría a volumen constante, cediendo calor a un cuerpo externo. Este calor cedido será:

$$Q_2 = C_v (T_{\text{A}} - T_{\text{D}}) \qquad \Rightarrow \qquad |Q_2| = C_v (T_{\text{D}} - T_{\text{A}})$$

El rendimiento de esta máquina térmica ideal que funcionara según el ciclo de Otto sería:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_{\text{D}} - T_{\text{A}}}{T_{\text{C}} - T_{\text{B}}}$$

Intentemos obtener el cociente de temperaturas. De las ecuaciones de las adiabáticas tendríamos:

$$V_1^{\gamma-1}(T_{\text{D}} - T_{\text{A}}) = V_2^{\gamma-1}(T_{\text{C}} - T_{\text{B}})$$

lo que da, para el cociente de temperaturas:

$$\frac{T_{\text{C}} - T_{\text{B}}}{T_{\text{D}} - T_{\text{A}}} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = {r_{\text{c}}}^{\gamma-1} \tag{10–1}$$

donde r_{c} es la denominada relación de compresión. Así, se tiene para el rendimiento:

$$\eta_{\text{Otto}} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_{\text{D}} - T_{\text{A}}}{T_{\text{C}} - T_{\text{B}}} = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{1-\gamma} = 1 - {r_{\text{c}}}^{1-\gamma} = \eta \tag{10–2}$$

Como $\gamma > 1$, cuanto mayor sea la relación de compresión, mayor será el rendimiento del ciclo. Los límites técnicos de construcción de los motores de gasolina de cuatro tiempos hacen que $r_{\text{c}} \simeq 7 - 8$, lo que daría un rendimiento teórico $\eta_{\text{teór.}} \sim 50\,\%$. Los rendimientos reales que se obtienen en la práctica son solo del orden del 30 %.

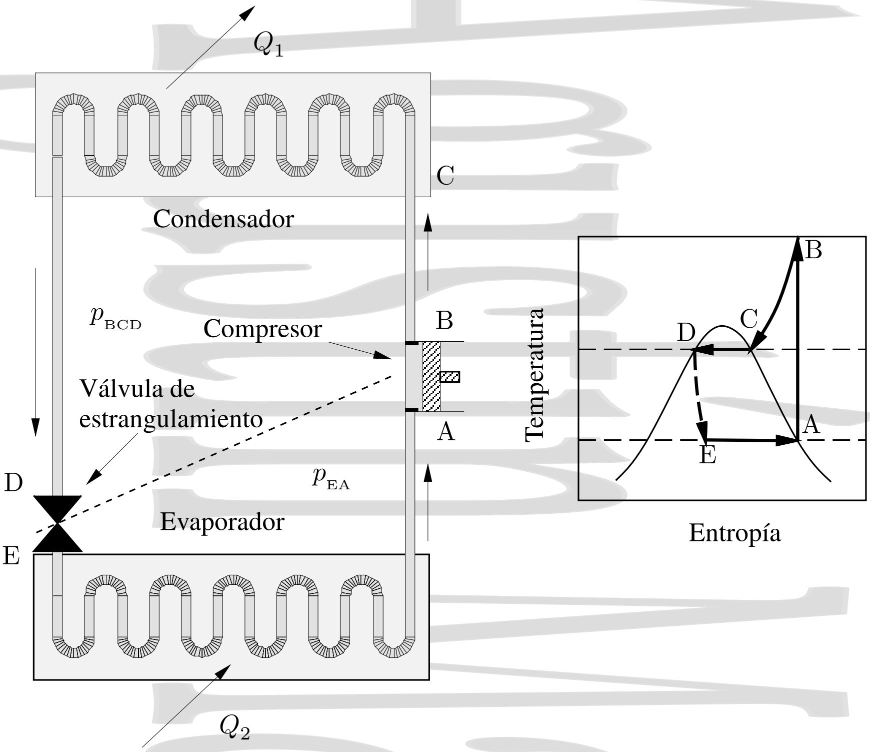


Figura 10–2: Sistema de refrigeración por compresión. En la parte (a) se observa el esquema de funcionamiento del refrigerador mientras que en la parte (b) se muestra en un diagrama TS simplificado el ciclo recorrido, con las etapas posibles consideradas reversibles. Así, AB sería una compresión adiabática reversible (por tanto a S *cte*), BC un proceso de enfriamiento isobárico reversible, CD un proceso de condensación isobárica e isoterma reversible, DE la expansión Joule-Kelvin, siempre irreversible, y EA un proceso de evaporación isobárica e isoterma reversible.

10.2. Ciclos reales de refrigeración.

Hasta ahora hemos estudiado ciclos ideales de Carnot para refrigeración. Estudiaremos ahora algunos ejemplos de ciclos reales que se utilizan con este fin. Éstos se separan sensiblemente del ciclo de Carnot y su eficiencia es mucho más reducida. Para analizarlos recurriremos a ciclos simplificados que a grandes rasgos tengan en cuenta el comportamiento del ciclo real.

10.2.1. Refrigeración por compresión.

En el caso de la refrigeración por compresión se utiliza un fluido licuable al que se hace evaporar en contacto con el medio a enfriar. Como foco caliente se utiliza el ambiente, o agua en el caso de las grandes instalaciones. Aunque en el ciclo real todas las etapas son irreversibles, para analizar este sistema consideraremos un ciclo ficticio, en el que todas las etapas en las que sea posible (no será posible para todas) se simplificarán a procesos reversibles ideales. Este ciclo simplificado se compone de las siguientes etapas.

A El fluido se encuentra inicialmente en estado de vapor a una presión p_{EA}.

AB El fluido sufre una compresión adiabática reversible hasta una presión p_{BCD}, durante la cual el vapor se calienta. Éste sería un proceso isoentrópico reversible.

BC El vapor se enfría a presión constante p_{BCD} antes de entrar en contacto con la fuente caliente en el condensador. En esta etapa, el vapor pasa de forma isobárica de vapor recalentado a vapor saturado al enfriarse. Así, idealmente éste es un proceso isobárico reversible.

CD El fluido entra en el condensador, licuándose y cediendo un calor Q_1 a éste a una temperatura T_1 y presión p_{BCD}. Idealmente, sería un proceso isobárico e isotermo reversible.

D En el estado punto D del diagrama, el fluido está líquido a la salida del condensador, antes de entrar a la válvula de estrangulamiento.

DE El líquido se hace pasar a través de la válvula de estrangulamiento, produciéndose una expansión Joule-Thomson. En este proceso, que tiene lugar necesariamente de forma irreversible al haber una diferencia finita de presiones, la temperatura del líquido baja hasta T_2 y su presión a p_{EA}.

EA El líquido pasa al evaporador, donde se evapora a temperatura T_2 y presión p_{EA}, absorbiendo un calor Q_2 de la fuente fría (en un refrigerador doméstico, el armario frigorífico y su contenido) y el ciclo vuelve a empezar. Este último sería idealmente un proceso isobárico e isotermo reversible.

En el condensador, el fluido acaba de ser comprimido y se encuentra a una temperatura mayor que la de la fuente caliente. Así, el fluido cede calor a esa fuente, enfriándose primero (tramo BC) y licuándose después a la temperatura T_1 de la fuente caliente (tramo CD). La fuente caliente es el intercambiador en forma de radiador situado en la parte posterior del frigorífico doméstico.

En el evaporador, el fluido que acaba de pasar por la válvula de expansión, entra a una temperatura inferior a la de la fuente fría y recibe calor de ella.

Veamos cual es la eficiencia de este ciclo simplificado de refrigeración. Para ello recordemos la definición de rendimiento para una máquina frigorífica:

$$\eta_{\text{refr}} = \frac{Q_2}{|W|} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2}$$

Como el proceso BCD es un proceso isobárico, se tiene que:

$$Q_1 = H_{\text{D}} - H_{\text{B}} \rightarrow |Q_1| = H_{\text{B}} - H_{\text{D}}$$

Como el proceso EA es también isobárico,

$$Q_2 = H_{\text{A}} - H_{\text{E}}$$

por lo que se tiene que:

$$\eta_{\text{refr}} = \frac{H_{\text{A}} - H_{\text{E}}}{-H_{\text{D}} + H_{\text{B}} - H_{\text{A}} + H_{\text{E}}} = \frac{H_{\text{A}} - H_{\text{E}}}{H_{\text{B}} - H_{\text{A}}} \qquad (10\text{–}3)$$

ya que, al ser DE un proceso isoentálpico, como corresponde a un proceso de estrangulación Joule-Kelvin, $H_{\text{D}} = H_{\text{E}}$

En el caso de un frigorífico real, todos los procesos, y no sólo el de estrangulación, son irreversibles y, por tanto, la eficiencia es aún menor.

10.2.2. Fluidos refrigerantes utilizados.

A la hora de escoger adecuadamente el fluido refrigerante, hay que tener en cuenta toda una serie de condicionantes. Para estos fluidos, se requiere:

- Facilidad tanto para evaporarse como para licuarse en las condiciones de funcionamiento de los aparatos.
- Estabilidad química de cara a los materiales de la instalación y a los materiales a refrigerar, por si acaso hay accidentes. Además de estables dentro del circuito de refrigeración los fluidos refrigerantes no deben ser ni inflamables ni tóxicos.
- Su temperatura crítica debe ser elevada para que ésta esté lejos de la zona de trabajo y se produzcan las transiciones de fase deseadas en el proceso. Asimismo, su calor latente de vaporización debe ser elevado, para que en un ciclo una misma cantidad de refrigerante absorba más calor de la fuente fría y ceda más calor a la fuente caliente, aprovechándose así más cada ciclo.

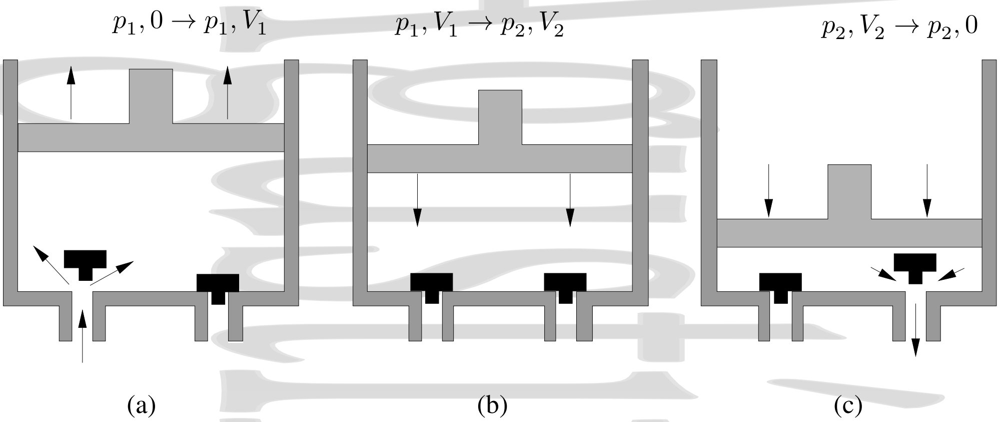


Figura 10–3: Funcionamiento de un compresor adiabático. Se muestran las tres etapas del proceso, la entrada de gas en al cilindro, su compresión y finalmente, su expulsión.

Los materiales utilizados típicamente son:

Amoníaco anhidro (NH_3)
Gas carbónico (CO_2)
Cloruro de metilo (CH_3Cl)
Cloruro de etilo (CH_3-CH_2-Cl) [C_3H_5Cl]
Freon 12 (diclorofluorometano CCl_2F_2)
Otros no fluorocarbonados

10.2.3. Estudio del compresor adiabático.

Estudiamos ahora el funcionamiento de un compresor adiabático como el que se muestra en la figura 10–3. Como se ve, hay que hacer entrar el gas en el cilindro, comprimirlo y luego expulsarlo, hay un trabajo de compresión y de circulación.

En la primera etapa se admite el gas en el cilindro. El gas empuja el pistón contra una presión exterior constante p_1 y su volumen varía de cero a V_1 (despreciamos el volumen que queda cuando el pistón está completamente abajo). El gas efectúa sobre el pistón un trabajo (visto sobre el gas)

$$W_{\text{gas}}^{(a),\text{sobre}} = -p_1 V_1$$

al llenar el cilindro y empujar el pistón, luego el pistón hace un trabajo $p_1 V_1$ sobre el gas (positivo, ya que es el gas quien trabaja).

En la segunda etapa, el gas se comprime adiabáticamente, pasando su presión de p_1 a p_2 y su volumen de V_1 a V_2, realizándose sobre el gas un trabajo:

$$W_{\text{gas}}^{(b),\text{sobre}} = \Delta U = U_2 - U_1$$

En la tercera etapa, el gas es expulsado al exterior por el pistón a una presión constante p_2 pasando su volumen de V_2 a cero (de nuevo despreciamos el volumen ocupado por el gas cuando el pistón está completamente abajo). El trabajo que se realiza sobre el gas en esta etapa es

$$W_{\text{gas}}^{(b),\text{sobre}} = p_2 V_2.$$

Así, el trabajo total realizado sobre el gas será:

$$W_{\text{gas}}^{\text{sobre}} = p_2 V_2 - p_1 V_1 + U_2 - U_1 = H_2 - H_1 \tag{10–4}$$

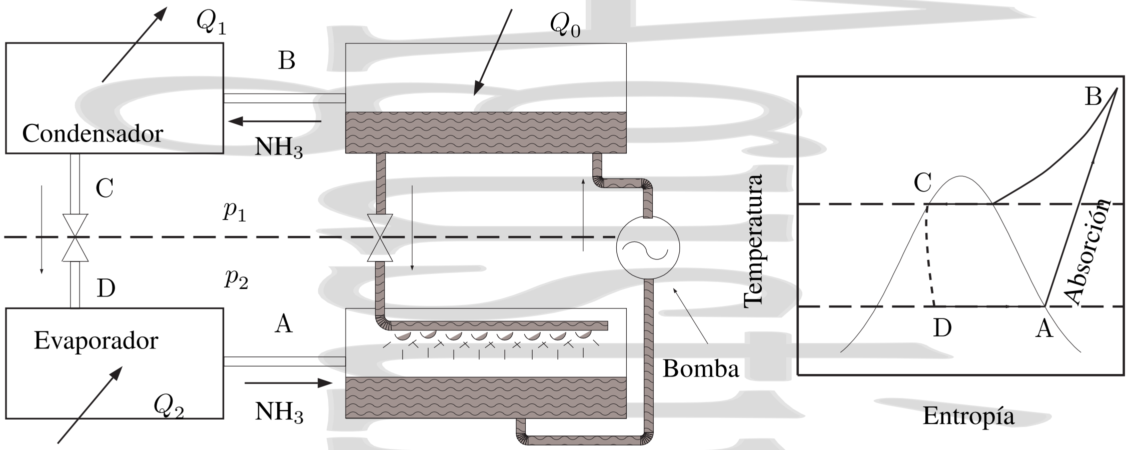


Figura 10–4: Refrigeración por absorción.

10.2.4. Refrigeración por absorción.

En un refrigerador por absorción, el compresor se sustituye por una cámara de absorción A, una bomba B y un generador G como se muestra en la figura 10–4, utilizándose amoniaco en el proceso.

A la salida del evaporador, el vapor de amoníaco pasa por una cámara de absorción que se encuentra a la misma presión que el evaporador, donde entra en contacto con una solución débil de amoníaco y agua, convirtiéndola en una solución concentrada. La temperatura se mantiene cerca de la temperatura ambiente mediante agua de refrigeración, con lo que la solubilidad se mantiene alta (el amoníaco es más soluble en frío que en caliente). La solución concentrada de la cámara de absorción es bombeada al generador, que está aproximadamente a la misma presión que el condensador, y allí se calienta. El amoníaco se hace vapor, pasando al condensador, mientras la solución diluida que queda regresa a la cámara de absorción para repetir el ciclo.

Excepto la pequeña cantidad de energía suministrada a la bomba ($\int V\,dp$ para un proceso isoentrópico), la restante se suministra en forma de calor al generador. Si se dispusiera de un disolvente de densidad infinita, $V = 0$ y el trabajo sería nulo.

10.2.5. Bomba de calor con captador solar.

El calor necesario para evaporar el refrigerante en el generador, Q_0, puede suministrarse directamente por medio de energía solar (figura 10–5). El rendimiento se favorece si el captador plano se sustituye por uno de tipo parabólico.

El evaporador está en contacto con el depósito a donde llega el fluido caliente procedente del captador solar. El condensador está en contacto con otro depósito cuyo fluido recorre el circuito de calefacción. En este caso, la bomba de calor no es accionada mecánicamente, sino con el aporte de calor Q_0 procedente del captador solar que se encuentra a una temperatura $T_0 > T_1 > T_2$ que se suministra al evaporador y al generador de una bomba de calor del tipo de absorción.

Si, para hacer el análisis termodinámico, suponemos que este proceso es reversible, se verifica:

$$Q_0 + Q_2 = |Q_1|$$

y también:

$$\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_2}{T_2} = \frac{|Q_1|}{T_1}$$

dando la relación entre Q_0 y Q_1:

$$\frac{Q_0}{T_0} + \frac{|Q_1| - Q_0}{T_2} = \frac{|Q_1|}{T_1} \qquad \rightarrow \qquad Q_0\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_2}\right) = |Q_1|\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

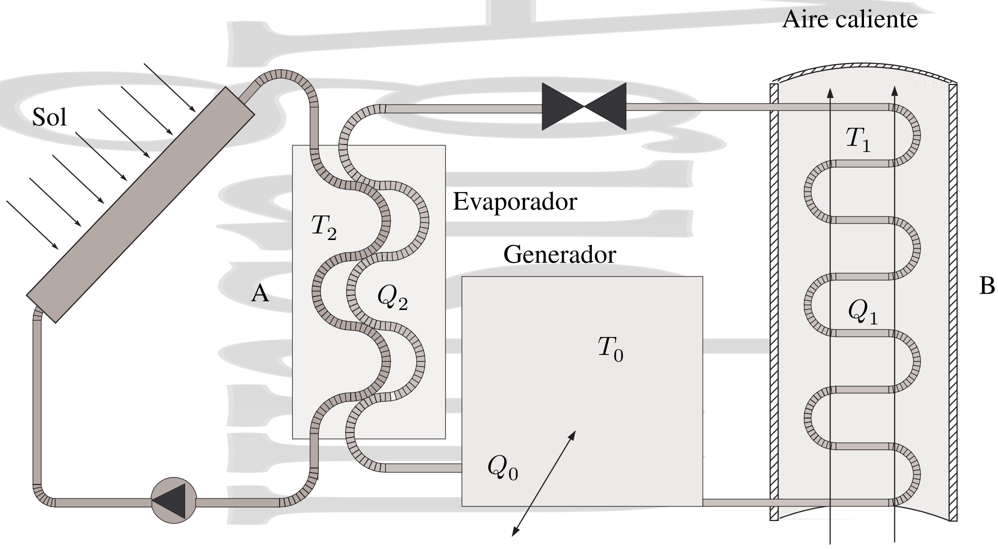


Figura 10–5: Sistema de refrigeración y calefacción mediante una bomba de calor con captador solar.

la eficiencia de esta bomba de calor es Q_1/Q_0, ya que se quiere obtener un calor Q_1 en el condensador a expensas del calor Q_0 que aporta el captador solar:

$$\eta^{\mathrm{BC}} = \frac{Q_1}{Q_0} = \frac{(T_0 - T_1)T_1}{(T_1 - T_2)T_0} \qquad (10\text{–}5)$$

Para unas temperaturas $T_0 = 80°\mathrm{C}$, T_1 en B de $60°\mathrm{C}$ y T_2 en A de $40°\mathrm{C}$, se obtiene un rendimiento $\eta = 1{,}9$.

Capítulo 11

Termodinámica del aire. Psicrometría.

Índice del capítulo

11.1. Composición y propiedades del aire. Aire húmedo. **135**
- 11.1.1. El aire atmosférico, el aire seco y el aire húmedo. 135
- 11.1.2. Ecuaciones de estado del aire seco y del aire húmedo. 136

11.2. Índices de humedad. **137**
- 11.2.1. Humedad específica q y contenido en vapor x. 137
- 11.2.2. Tensión de vapor e. 137
- 11.2.3. Grado de saturación μ y humedad relativa f. 138
- 11.2.4. Punto de rocío o temperatura de rocío T_R. 138
- 11.2.5. Humedad absoluta a. 138
- 11.2.6. Temperatura de saturación adiabática T_sat. 139

11.3. Acomodación del hombre al clima. **141**
- 11.3.1. El efecto de la temperatura 141
- 11.3.2. El efecto del viento y de la radiación. 142
- 11.3.3. La zona de comfort. 142

11.4. Acondicionamiento. **142**
- 11.4.1. Distintas formas de abordar el problema 142
- 11.4.2. El principio de la pared fría. 143
- 11.4.3. Algunos sistemas de acondicionamiento distintos: pantallas y bloques evaporadores. 143

11.1. Composición y propiedades del aire. Aire húmedo.

11.1.1. El aire atmosférico, el aire seco y el aire húmedo.

El *aire atmosférico* es una mezcla de distintos gases incluyendo el vapor de agua presente en la atmósfera. Se denomina *aire seco* al aire que no contiene vapor de agua, mientras que se denomina *aire húmedo* al aire atmosférico que ya incluye su proporción correspondiente de vapor de agua.

Tabla 11–1: Composición típica del aire seco para alturas menores de 10 km.

	N_2	O_2	Ar	CO_2
(% vol.)	78,095	20,939	0,933	0,033
(% peso)	75,529	23,140	1,284	0,047
$\bar{M}_\mathrm{mol}$ [g/mol]	28,02	32,00	39,94	44,01

El aire seco es una mezcla de gases compuesta aproximadamente (ver tabla 11–1) por un 78 % de nitrógeno, un 21 % de oxígeno, y un 1 % de otros gases (principalmente argón, pero también anhídrido carbónico, helio, neón, etc...). Esta es la composición típica del aire seco, aunque algunas de las concentraciones varían según las zonas. Por ejemplo, en las zonas árticas, con escasa vegetación y baja contaminación, la concentración de CO_2 será baja, mientras que como consecuencia de la contaminación, en una gran ciudad esta concentración será mucho más elevada.

El vapor de agua es otra componente del aire que aparece en una proporción muy variable, dependiendo tanto del clima como del punto de la Tierra en que se está midiendo su concentración. Por ejemplo, en climas húmedos y cálidos la concentración del vapor de agua puede llegar a ser de un 4 %, mientras que en una región muy fría y seca como es el Ártico esta concentración puede ser de tan sólo el 0,01 %.

En las condiciones atmosféricas habituales, el vapor de agua es el único gas condensable en la atmósfera y por tanto, desde el punto de vista meteorológico, es un constituyente importantísimo de la misma. El intercambio de agua entre la superficie terrestre y la atmósfera desempeña un papel fundamental en el desarrollo de los procesos climáticos a causa de la absorción y cesión de vapor en la evaporación y en la condensación.

11.1.2. Ecuaciones de estado del aire seco y del aire húmedo.

En las condiciones normales de presión y temperatura el aire seco se comporta de forma muy aproximada como un gas ideal. Asimismo, en las mismas condiciones, y fuera de la línea de saturación, el vapor de agua se comporta también de forma muy aproximada como un gas ideal.

Para obtener la ecuación de estado del aire seco, consideraremos la ecuación de estado de los gases ideales aplicada a cada uno de los componentes de la mezcla,

$$p_i V = n_i RT \tag{11–1}$$

donde p_i es la presión parcial ejercida por el gas i-ésimo, n_i el número de moles de éste, V el volumen total de la mezcla, R la constante de los gases y T la temperatura de la mezcla. Conocemos por la ley de Dalton que la presión total ejercida por la mezcla es la suma de las presiones parciales ejercidas por cada uno de sus componentes, es decir,

$$p_{\mathrm{as}} = \sum_i p_i = \sum_i \frac{n_i RT}{V} = \frac{RT}{V} \sum_i n_i = n_{\mathrm{as}} \frac{RT}{V}$$

quedando la ecuación de estado del aire seco como

$$p_{\mathrm{as}} V = n_{\mathrm{as}} RT \tag{11–2}$$

con $p = \sum_i p_i$, y

$$n_{\mathrm{as}} = \sum_i n_i = \sum_i \frac{m_i}{\bar{M}_i} = \frac{m}{\bar{M}}$$

en función del peso molecular promedio del aire seco definido en la forma

$$\bar{M} = \frac{m}{n_{\mathrm{as}}} = \frac{m}{\sum_i \frac{m_i}{\bar{M}_i}} \tag{11–3}$$

teniendo en cuenta las concentraciones de los distintos componentes y sus pesos moleculares, se tiene que la masa molecular promedio del aire seco es $\bar{M}_{\mathrm{as}} = 28{,}97$ g/mol.

Una ecuación de estado similar se obtiene para el aire húmedo,

$$pV = nRT = (p_{\mathrm{as}} + e)V = (n_{\mathrm{as}} + n_{\mathrm{vapor}})RT \tag{11–4}$$

para un número de moles n_{vapor} de vapor de agua de masa molecular $\bar{M}_{\mathrm{vapor}} = 18{,}02$ g/mol, que ejercen una presión parcial e. Debido a la baja concentración de vapor de agua, el peso molecular promedio del aire húmedo es similar al del aire seco.

11.2. Índices de humedad.

11.2.1. Humedad específica q y contenido en vapor x.

Consideremos una masa m dada de aire húmedo[†] (mezcla de una masa $m_{\rm as}$ de aire seco y de una masa $m_{\rm vapor}$ de vapor de agua). Para esta masa de aire húmedo se define la *humedad específica* q como:

$$q = \frac{m_{\rm vapor}}{m} = \frac{m_{\rm vapor}}{m_{\rm as} + m_{\rm vapor}} \qquad [{\rm kg_{vapor}/kg_{ah}}] \tag{11–5}$$

y el *contenido en vapor* x (conocido también como título de la mezcla o razón de mezcla w) en la forma:

$$x = \frac{m_{\rm vapor}}{m_{\rm as}} \qquad [{\rm kg_{vapor}/kg_{as}}] \tag{11–6}$$

viniendo la relación entre ambas dada por:

$$q = \frac{m_{\rm vapor}}{m} = \frac{m_{\rm vapor}}{m_{\rm as} + m_{\rm vapor}} = \frac{m_{\rm vapor}/m_{\rm as}}{1 + m_{\rm vapor}/m_{\rm as}} =$$

$$= \frac{x}{1+x} = q \tag{11–7}$$

o por la relación recíproca:

$$x = \frac{q}{1-q} \tag{11–8}$$

11.2.2. Tensión de vapor e.

Otro de los índices de humedad utilizados habitualmente es la *tensión de vapor* e, que no es más que la presión parcial del vapor de agua en el aire húmedo. Para relacionarlo con los coeficientes anteriores consideraremos aire seco y vapor de agua como gases ideales para los cuales se cumplen las relaciones:

$$\begin{aligned} eV &= n_{\rm vapor}RT && \text{para el vapor de agua} \\ p_{\rm as}V &= n_{\rm as}RT && \text{para el aire seco} \\ p_{\rm as} &= p - e && \text{de la ley de Dalton} \end{aligned}$$

Si se dividen ambas expresiones, se sustituye $n = m/\bar{M}$, y se tiene en cuenta que $\bar{M}_{\rm vapor} = 18$ g/mol, se tiene:

$$\frac{e}{p_{\rm as}} = \frac{e}{p-e} = \frac{n_{\rm vapor}}{n_{\rm as}} = \frac{m_{\rm vapor}/\bar{M}_{\rm vapor}}{m_{\rm as}/\bar{M}_{\rm as}} = \frac{\bar{M}_{\rm as}}{\bar{M}_{\rm vapor}}x \simeq \frac{8}{5}x$$

Como $p \gg e$, se cumple la relación aproximada:

$$\frac{e}{p} \simeq \frac{8}{5}x$$

o, en la forma en que escribe habitualmente:

$$x \simeq \frac{5}{8}\frac{e}{p} \tag{11–9}$$

[†]Aunque es frecuente dar x y q en unidades de g/kg, las unidades reales son kg/kg y es en estas unidades en las que se obtienen tanto el contenido en vapor x como la humedad específica q.

11.2.3. Grado de saturación μ y humedad relativa f.

El *grado de saturación* se define como el cociente entre el contenido en vapor x del aire y el contenido en vapor $x_{\rm sat}$ que éste tendría si estuviera saturado a la misma temperatura T.

$$\text{G.S.} = \mu = \frac{x}{x_{\rm sat}} \tag{11–10}$$

El índice de humedad que se utiliza más frecuentemente es la *humedad relativa* f. Ésta se define en la forma:

$$f = \frac{e}{e_{\rm sat}}, \tag{11–11}$$

como el cociente entre la tensión de vapor e a la temperatura considerada y la tensión de vapor saturante $e_{\rm sat}$ a la misma temperatura. Evidentemente, para el aire húmedo saturante $e = e_{\rm sat}$ y la humedad relativa es del 100 %, siendo menor cuanto más lejos está el aire de la saturación. Así, la humedad relativa da una medida porcentual de la proximidad a la saturación.

11.2.4. Punto de rocío o temperatura de rocío $T_{\rm R}$.

Consideremos un proceso en el cual la temperatura del aire húmedo disminuye manteniéndose constante la tensión de vapor. Se denomina *temperatura de rocío* a la temperatura a la cual en este proceso el vapor de agua se hace saturante. Por tanto, ésta es la mínima temperatura a la que, a la presión dada, puede encontrarse el aire húmedo considerado sin que se produzca condensación del mismo.

De este modo, cuando la temperatura disminuye por la noche, al alcanzarse la temperatura de rocío correspondiente a la humedad que hay, es decir, al hacerse saturante el vapor de agua de la atmósfera, éste se condensa sobre plantas, hojas, etc..., formando rocío.

Las condiciones en las cuales se producen *rocío*, *escarcha* o *niebla* dependen de si el punto más frío está sobre el terreno o en el aire, y de si éste está a una temperatura por encima o por debajo de la del punto triple del agua ($0{,}01°$C). Evidentemente, la condensación empezará siempre en el punto más frío. Si éste es el terreno, y su temperatura en el momento de la saturación es mayor de $0{,}01°$C se producirá rocío, mientras que si es menor de los $0{,}01°$C se producirá escarcha (también denominada *helada blanca*).

Si el aire está más frío que el terreno, la condensación se producirá primero en el aire, y si su temperatura en el momento en que se alcanza la saturación es superior a la del punto triple del agua, se producirá niebla. Si la temperatura del aire está por debajo de los $0{,}01°$C la condensación a hielo tendrá lugar en el mismo aire, produciéndose *rocío blanco* que posteriormente se deposita sobre las superficies.

11.2.5. Humedad absoluta a.

La *humedad absoluta* a se define como la masa de vapor de agua medida en gramos que hay en 1m^3 de aire,

$$a = \frac{m_{\rm vapor}\ (\text{gr})}{V\ (\text{m}^3)} \qquad [\text{g/m}^3] \tag{11–12}$$

Si $\rho_{\rm vapor}$ es la densidad del vapor de agua (medida en g/cm^3), se tiene que, de la ecuación de estado del vapor de agua considerado como un gas ideal

$$eV = n_{\rm vapor}RT \to \rho_{\rm vapor} = \frac{m_{\rm vapor}}{V} = \frac{n_{\rm vapor}\bar{M}_{\rm vapor}}{V} = \frac{e\bar{M}_{\rm vapor}}{RT}$$

y teniendo en cuenta que para el agua, $\bar{M}_{\rm vapor} = 18$ g/mol se obtiene

$$a = \frac{m_{\rm vapor}}{V} = \rho_{\rm vapor}\cdot 10^6 = \frac{e\bar{M}_{\rm vapor}}{RT}\cdot 10^6 = \frac{10^6}{3466}\frac{e}{T} =$$

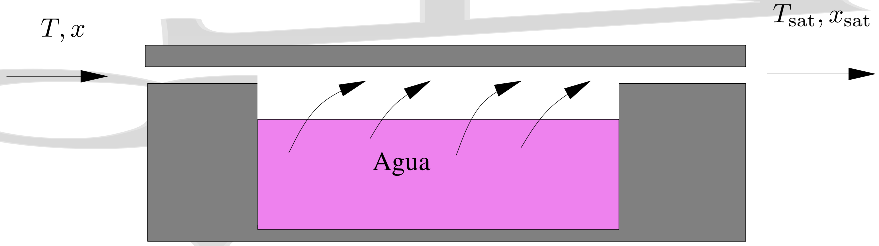


Figura 11–1: Saturador adiabático.

$$a = 288{,}5\frac{e}{T} \tag{11–13}$$

donde e se expresa en mm Hg y T en K. Vemos aquí que para una temperatura de $288{,}5\,\mathrm{K}$ (en torno a los $15°\mathrm{C}$) la humedad absoluta coincide en valor con la tensión de vapor medida en mm Hg.

Para $T \simeq 40°\mathrm{C}$ la tensión saturante del vapor de agua es de $56{,}2\,\mathrm{mm\,Hg}$. Por este motivo, en la práctica la humedad absoluta no excederá de unos $56\,\mathrm{g/m^3}$ y habitualmente será bastante menor.

Podríamos haber definido la humedad relativa en función de las humedades absolutas en la forma

$$f = \frac{e}{e_{\rm sat}} = \frac{a}{a_{\rm sat}} \tag{11–14}$$

con a y $a_{\rm sat}$ a la misma temperatura.

11.2.6. Temperatura de saturación adiabática $T_{\rm sat}$.

Supongamos que hacemos penetrar aire en una región en la que hay agua con una gran superficie evaporadora. El aire a la entrada se encuentra a una temperatura T y su grado de humedad viene definido por alguna de las magnitudes ya vistas, por ejemplo, por su contenido en vapor $x = m_{\rm vapor}/m_{\rm as}$. En la región de evaporación del agua el aire se enfría, ya que cede calor al agua para que ésta se evapore. Cuando el aire se satura, deja de haber evaporación. A la mínima temperatura que se puede alcanzar mediante este proceso de evaporación adiabática se le denomina *temperatura de saturación adiabática* $T_{\rm sat}$. El contenido en vapor del aire a la salida del evaporador es entonces $x_{\rm sat} = m'_{\rm vapor}/m_{\rm as}$ donde $m'_{\rm vapor}$ es la masa final de vapor de agua. Si consideramos una masa m de aire húmedo que pasa por el refrigerador, con una parte $m_{\rm as}$ de aire seco que no cambia en el proceso y una parte de vapor de agua que al principio es $m_{\rm vapor}$, al ser el proceso adiabático se cumple† que, una vez alcanzado el régimen permanente:

$$m_{\rm as}c_p^{\rm as}(T_{\rm sat} - T) + m_{\rm vapor}c_p^{\rm vapor}(T_{\rm sat} - T) + l_{\rm vapor}(m'_{\rm vapor} - m_{\rm vapor}) = 0$$

donde $m'_{\rm vapor}$ es la masa de vapor de agua que sale del saturador y $m_{\rm vapor}$ la que entra. Dividiendo por $m_{\rm as}$ y reagrupando términos se tiene

$$(c_p^{\rm as} + x c_p^{\rm vapor})(T - T_{\rm sat}) = l_{\rm vapor}(x_{\rm sat} - x) \tag{11–15}$$

donde $x_{\rm sat}$ es el contenido en vapor saturante a la temperatura $T_{\rm sat}$.

Así, conociendo la temperatura de saturación adiabática $T_{\rm sat}$, se puede determinar, a través de las cartas psicrométricas, el contenido en vapor saturante a esa temperatura, $x_{\rm sat}$, y como la temperatura de entrada del aire se supone conocida, se obtendría el grado de humedad del aire a la entrada a través de su contenido en vapor. De una forma más intuitiva, la temperatura de saturación adiabática es la mínima temperatura que se puede alcanzar a partir del aire considerado mediante evaporación adiabática de agua en su seno.

† Esta ecuación de balance energético se suele hacer con el caudal másico, una vez alcanzado el régimen permanente

$$\dot m_{\rm as}c_p^{\rm as}(T_{\rm sat} - T) + \dot m_{\rm vapor}c_p^{\rm vapor}(T_{\rm sat} - T) + l_{\rm vapor}(\dot m'_{\rm vapor} - \dot m_{\rm vapor}) = 0$$

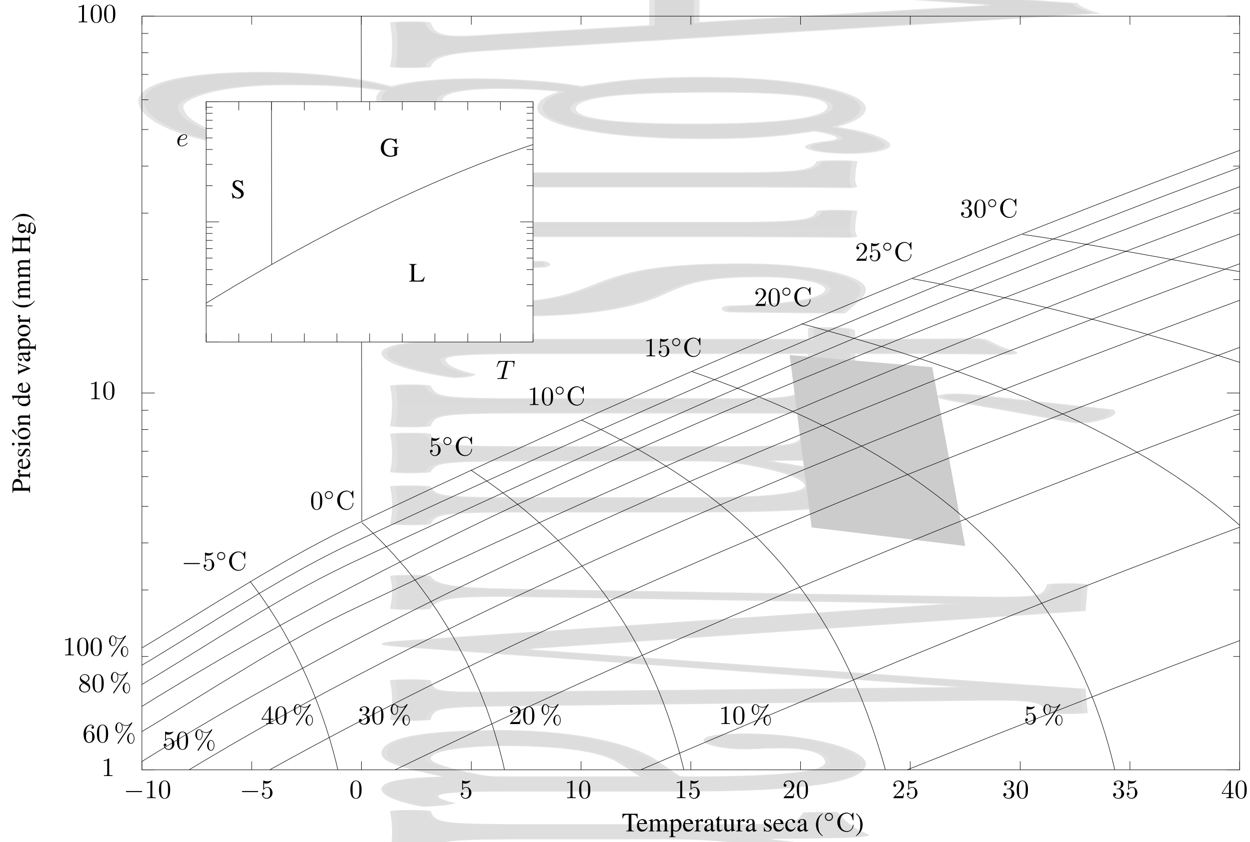


Figura 11–2: Carta psicrométrica para una presión de 760 mm de Hg. En el tipo concreto que se muestra en la figura, se representa la presión de vapor frente a la temperatura. Las líneas de pendiente positiva son las líneas de humedad relativa constante, mientras que las líneas de pendiente negativa corresponden a los procesos adiabáticos asociados a distintas temperaturas de saturación adiabática. Los procesos isotermos estarían representados por líneas verticales en la carta, mientras que los procesos a tensión de vapor constante estarían representados por líneas horizontales. La zona sombreada es la zona de comfort. La línea del 100 % de humedad relativa corresponde a la curva de saturación, en la que hay coexistencia de la fase vapor del agua, bien con la fase líquida, bien con la fase sólida.

La ecuación anterior se puede aproximar por

$$c_p^{\mathrm{as}}(T - T_{\mathrm{sat}}) = l_{\mathrm{vapor}}(x_{\mathrm{sat}} - x)$$

que, en función de las tensiones de vapor queda (véase la sección 11.2.2)

$$c_p^{\mathrm{as}}(T - T_{\mathrm{sat}}) = \frac{l_{\mathrm{vapor}}}{p}\frac{\bar{M}_{\mathrm{vapor}}}{\bar{M}_{\mathrm{as}}}(e_{\mathrm{sat}} - e) \simeq \frac{5}{8}\frac{l_{\mathrm{vapor}}}{p}(e_{\mathrm{sat}} - e)$$

donde e_{sat} es la tensión de vapor (saturante) a la temperatura de saturación adiabática. De aquí se puede obtener la tensión de vapor e como

$$e = e_{\mathrm{sat}}(T_{\mathrm{sat}}) - \frac{8}{5}\frac{p}{l_{\mathrm{vapor}}}c_p^{\mathrm{as}}(T - T_{\mathrm{sat}}) \qquad (11\text{–}16)$$

donde $e_{\mathrm{sat}}(T_{\mathrm{sat}})$ es la tensión de vapor saturante a la temperatura de saturación adiabática.

Si se tiene en cuenta que el calor de vaporización del agua a 20°C es aproximadamente $l_{\mathrm{vapor}} = 585$ cal/g y que el calor específico del aire a 20°C es de $c_p^{\mathrm{as}} = 1$ jul/(g°C) se tiene que, para una presión p de 760 torr (1 atm), esta expresión para la tensión de vapor queda

$$e(T) = e_{\mathrm{sat}}(T_{\mathrm{sat}}) - \frac{T - T_{\mathrm{sat}}}{2{,}03}$$

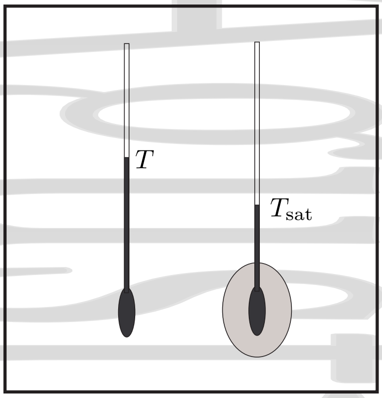


Figura 11–3: Esquema de un psicrómetro. Consta de dos termómetros, uno directamente al aire, que da la temperatura seca, y otro rodeado de un algodón o similar empapado en agua. Antes de medir la temperatura en este segundo termómetro se agita el conjunto, produciéndose evaporación del agua hasta que se alcanza la saturación, midiéndose entonces la temperatura. A la temperatura así obtenida en el segundo termómetro se le denomina temperatura húmeda.

donde $e_{\mathrm{sat}}(T_{\mathrm{sat}})$ es la tensión de vapor saturante a la temperatura de saturación adiabática T_{sat}. En meteorología, la temperatura de saturación adiabática T_{sat} se obtiene midiendo la temperatura de un termómetro cuyo depósito se mantiene rodeado de un tejido fino empapado en agua por capilaridad, que se encuentra en una corriente de aire. En la práctica, esta temperatura húmeda coincide con la temperatura de saturación adiabática. Por este motivo, a T_{sat} se le denomina también temperatura del termómetro húmedo o *temperatura de bulbo húmedo*, mientras que a T se le denomina *temperatura del termómetro seco* o *temperatura de bulbo seco*. Al conjunto de estos dos termómetros se le llama *psicrómetro* (Fig 11–3) y es el instrumento más usual para medir el grado de humedad del aire. La fórmula empírica utilizada es ligeramente distinta de la anterior, aunque simplemente utilizando $e(T) = e_{\mathrm{sat}}(T_{\mathrm{sat}}) - \frac{1}{2}(T - T_{\mathrm{sat}})$ el error es menor del $3\,\%$.

11.3. Acomodación del hombre al clima.

Como consecuencia de los esfuerzos físicos realizados y de la actividad biológica habitual, el cuerpo humano disipa calor. Este calor disipado puede variar desde unas 10^{-3} cal/(s·cm^2 de piel) para el reposo hasta $7 \cdot 10^{-3}$ cal/(s·cm^2 de piel) cuando se realiza un esfuerzo físico intenso. Todo esto, por supuesto, dependiendo fuertemente de cada persona. Dependiendo de la temperatura y condiciones ambientales, este calor disipado se intercambia con el exterior de distintas formas.

11.3.1. El efecto de la temperatura

Si la temperatura ambiente es baja y por tanto, la temperatura del cuerpo (36,7°C) excede a la del ambiente, esta pérdida de calor se realiza preferentemente por convección con el aire que nos rodea, así como por evaporación de vapor de agua en pulmones y cavidades buco-faríngeas y nasales. Cuando la temperatura ambiente es bastante menor que la del cuerpo, las pérdidas pueden ser excesivas y es necesario abrigarse (disminuir las pérdidas) o hacer ejercicio físico (aumentar la producción de calor) para compensarlas. Si la pérdida de calor no se compensa, la circulación periférica disminuye y se enfrían las partes del cuerpo no vitales más expuestas, disminuyendo así las pérdidas de calor. Aparecen entonces los escalofríos y temblores, que no son más que una nueva forma de producción de calor a partir de energía mecánica.

Cuando la temperatura del ambiente aproxima o supera la temperatura del cuerpo, el organismo recurre a la evaporación de parte del agua almacenada para intentar evitar el calentamiento del cuerpo. Esta evaporación resulta favorecida por una humedad baja o por un viento moderado o intenso. Cuando la humedad relativa es del $100\,\%$ no se produce evaporación, con lo que falla este mecanismo de disipación.

11.3.2. El efecto del viento y de la radiación.

Dediquemos ahora unas líneas a hablar de dos de los factores que intervienen en el proceso de intercambio de calor entre el cuerpo humano y su entorno, el viento y la radiación.

El viento tiende a igualar las temperaturas del cuerpo y del aire, favoreciendo la convección forzada. Así, las temperaturas siberianas de menos de $-40°\mathrm{C}$ pueden aguantarse únicamente gracias a que la atmósfera está en calma. En ambientes cálidos, su papel más importante es incrementar la evaporación aumentando las pérdidas de calor. Sin embargo, cuando la temperatura del ambiente es claramente mayor que la del cuerpo, el aumento de la evaporación por efecto del viento puede no compensar el calentamiento del cuerpo por convección forzada. Esto constituye un serio peligro contra el que paradójicamente la mejor solución puede ser abrigarse, como hacen los habitantes de los desiertos cálidos.

En cuanto a la radiación, los termómetros ordinarios intentan medir la temperatura del aire eliminando en lo posible el efecto de la radiación solar mediante garitas. Sin embargo esta radiación solar incide sobre las personas tanto directa como indirectamente. La magnitud de este efecto depende del color de la ropa; como es sabido, los colores claros preferentemente reflejan la radiación, mientras que los colores oscuros la absorben.

En el interior de los edificios, la influencia directa de la radiación es poco importante y, en general se evitan las corrientes de aire, por lo que la temperatura y la humedad pueden considerarse en los edificios como los únicos factores importantes en las sensaciones de frío o calor.

11.3.3. La zona de comfort.

Para establecer las condiciones óptimas de acondicionamiento se hace un estudio estadístico de respuestas ante distintos estados del aire, estableciéndose una zona de comfort como aquélla en la que una clara mayoría declara encontrarse a gusto. Esto depende de la estación del año. Una temperatura de $30°\mathrm{C}$ con poca humedad en verano dará una sensación de frescor que puede convertirse en un calor sofocante en un día de invierno. En general, no resultan agradables ni la humedades altas ($> 80\,\%$) ni muy bajas ($< 30\,\%$) que dan lugar a molestias rinofaríngeas.

11.4. Acondicionamiento.

11.4.1. Distintas formas de abordar el problema

Para combatir la sensación de calor existen dos procedimientos (aparte del uso de una máquina refrigeradora):

1. Agitar el aire mediante un ventilador, favoreciéndose así la evaporación del sudor. Esto no constituye realmente refrigeración de la habitación, ya que a causa de la energía eléctrica disipada su temperatura aumenta ligeramente. Sin embargo, en tanto la humedad del recinto es baja, se favorece la evaporación del sudor y por tanto se consigue una cierta sensación de frescor.

2. Aprovechar el descenso de temperatura asociado a la evaporación de agua.

Esto último no es siempre posible. Si observamos la carta psicrométrica de la figura 11–2, desde un punto como el $A(T = 32°\mathrm{C},\, f = 10\,\%)$ se podría llegar teóricamente al $B(T = 15°\mathrm{C},\, f = 100\,\%)$ o a cualquier punto intermedio como el punto $C(T = 23°\mathrm{C},\, f = 38\,\%)$ en la zona de comfort. En la práctica no será posible llegar al punto B ya que será muy difícil alcanzar la saturación, y ni siquiera al punto C, ya que el proceso no será completamente adiabático. En realidad se alcanzará un punto como el C', también dentro de la zona de comfort, pero con una tensión de vapor algo más alta, ya que al no ser el proceso adiabático, es necesaria una mayor evaporación de agua para obtener el mismo descenso térmico.

Sin embargo, si el aire inicialmente no está muy seco, el procedimiento para llegar a la zona de comfort falla. Por ejemplo, desde el punto $D(24°\mathrm{C},\, 70\,\%)$, se podrá pasar al $E(21°\mathrm{C},90\,\%)$ de menor temperatura y fuera de la zona de

comfort, pero no a un punto dentro de la zona de comfort. Por este motivo, en general será necesario utilizar ciclos de refrigeración junto con un sistema de regulación de la humedad.

En cuanto al calentamiento, al calentar el aire sin añadir vapor de agua a la atmósfera (p.ej., mediante un radiador eléctrico) se produce un descenso de la humedad relativa, que se suele compensar con un aumento en la cantidad de vapor de agua a causa de la respiración de las personas.

11.4.2. El principio de la pared fría.

A la hora de tratar la humedad en un recinto hay que tener en cuenta el *principio de la pared fría*. Imaginemos un superficie a una temperatura inferior a la del aire (p.ej., los cristales de una ventana). Cuando la tensión de vapor vaya a aumentar por encima de la tensión de vapor saturante a la temperatura de esta superficie, condensará agua sobre ella en la cantidad precisa para que la tensión de vapor descienda hasta esta tensión de vapor saturante a la temperatura de la superficie. De este modo, la tensión de vapor máxima viene dada por la tensión de vapor saturante a la temperatura de la superficie más fría y no puede superarla.

Consideremos por ejemplo un recinto a $22°\mathrm{C}$ con una humedad relativa del $20\,\%$ en el cual hay una barra de hielo a $0°\mathrm{C}$, y se quiere elevar el grado de humedad a temperatura constante para llevar ese recinto a la zona de comfort. La tensión de vapor saturante del agua a $0°\mathrm{C}$ es de aproximadamente $4{,}6$ torr y el problema surge cuando se alcanza esa tensión de vapor, porque todo el vapor de agua que se va añadiendo se condensa en la barra de hielo, por lo que la tensión de vapor máxima que se puede alcanzar en esas circunstancias es precisamente de $4{,}6$ torr, que a $22°\mathrm{C}$ está justo en el límite de la zona de comfort, como se puede ver en la figura 11–2.

11.4.3. Algunos sistemas de acondicionamiento distintos: pantallas y bloques evaporadores.

El uso de pantallas evaporadoras es un sistema empleado en ambientes muy cálidos y secos, como por ejemplo, algunas zonas del desierto en México en las que hay algo de agua, pero en las que el uso de un equipo de aire acondicionado convencional resulta prohibitivo por su elevado precio y consumo eléctrico. Consiste en una pantalla de material poroso que se satura de agua por medio de un equipo de riego o de un goteo. La pantalla se sitúa a lo largo de todo el lateral o un frontal del recinto y, si se quiere un mejor funcionamiento, en el extremo opuesto se instalan ventiladores eléctricos. El aire pasa a través de la pantalla porosa, absorbe humedad y baja su temperatura. Posteriormente es expulsado por los ventiladores o por la corriente de aire natural.

El rendimiento de un buen equipo se acerca al $85\,\%$. La pantalla suele estar confeccionada con fibras (virutas de madera) o con materiales celulósicos en láminas corrugadas y pegadas con aditivos. Destacan las pantallas celulósicas por:

- Admiten agua de muy mala calidad, gracias a que no necesitan de estructuras auxiliares de sujeción que puedan deteriorarse por las sales.
- Con el tiempo la fibra tiende a compactarse dentro de su soporte, dejando huecos por los que entra el aire sin humectarse adecuadamente.
- Tienen mayor superficie de contacto y, por tanto, se puede reducir el área de pantalla a instalar.

Es importante que el recinto sea muy hermético, de manera que todo el aire forzado por los ventiladores penetre únicamente a través de la pantalla. De existir otras aperturas, el aire entrará por ellas sin recibir aporte de humedad, y el enfriamiento será ineficaz.

Con este sistema la temperatura en el interior del recinto puede reducirse en unos $10°\mathrm{C}$, aunque lo normal es que ese descenso sea de $4-6°\mathrm{C}$. Si la humedad relativa del exterior es elevada este sistema no funciona convenientemente.

En España se ha utilizado habitualmente una variante de lo anterior, un grifo mantiene un pequeño chorro de agua que cae permanentemente sobre una alpaca de paja, mientras un ventilador eléctrico está dirigido sobre ésta. El resultado es un fresco húmedo. El inconveniente es la propensión de la alpaca de paja húmeda a criar hongos.

Constantes físicas de interés y tablas de conversión de unidades

Algunas constantes físicas de interés

Nombre	Símbolo	Valor
Aceleración normal de la gravedad	g	9,80 m/s^2
Constante de Boltzmann	$k_B = R/N_A$	$1{,}381 \cdot 10^{-23}$ J/K
Constante de los gases	R	0,0821 atm l/mol K = 8,314 J/mol K = 1,987 cal/mol K
Número de Avogadro	N_A	$6{,}02 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol
Equivalente mecánico del calor		4,186 cal/J
Peso molecular promedio del aire		28,97 g/mol
Densidad del aire en C.N.		1,293 kg/m^3 = 1,293 g/l
Volumen molar de un gas ideal en C.N.		22,415 l/mol
Densidad del agua		1000 kg/m^3
Calor de fusión del agua en C.N.	l_{fus}	79,7 cal/g = $333{,}5 \cdot 10^3$ J/kg
Calor de vaporización del agua en C.N.	l_{vap}	539,6 cal/g = $225{,}5 \cdot 10^4$ J/kg
Densidad del mercurio		13590 kg/m^3
Caballo de vapor†	CV	735,5 W

Conversión de energías

Relación entre las unidades de medida de la energía

Unidades de medida	kilojulio kJ	kilocaloría kcal	kilovatio-hora kW·h	Kilográmetro kgf·m	Caballos de vapor-hora CV·h†
1 kJ	1	0,239006	0,00027778	101,972	$3{,}7777 \cdot 10^{-4}$
1 kcal	4,184	1	0,0011622	42664,9	$1{,}5802 \cdot 10^{-4}$
1 kW·h	3600	860,4	1	367098	0,135962
1 kgf·m	0,09807	0,002344	$2{,}724 \cdot 10^{-6}$	1	$3{,}7037 \cdot 10^{-7}$
1 CV·h	264,6	632,41	0,7355	270000	1
1 atm·l	0,1013	0,02421	$2{,}814 \cdot 10^{-5}$	10,3297	$3{,}8258 \cdot 10^{-6}$

†Nótese que el CV que aparece aquí no es el caballo de potencia (1 HP = 745,7 W), sino el caballo de vapor (1 CV = 735,5 W).

Relación entre las unidades de medida de la presión

Nombres de las unidades	N/m^2 (Pascal)	Bar	kgf/m^2	Atmósfera técnica kgf/cm^2, (at.)	Atmósfera física atm.	mm columna de agua mm H_2O	mm columna mercurio mm Hg, (torr)	Libra inglesa por pulgada cuadrada lb/plg^2, (psi)	dy/cm^2
1 N/m^2 (Pa)	1	$1 \cdot 10^{-5}$	1,101972	$1{,}01972 \cdot 10^{-5}$	$0{,}98692 \cdot 10^{-5}$	0,101972	$750{,}06 \cdot 10^{-5}$	$14{,}5038 \cdot 10^{-5}$	10
1 bar	10^5	1	10197,2	1,01972	0,98692	10197,2	750,06	14,5038	10^6
1 kgf/m^2	9,80665	$9{,}80665 \cdot 10^{-5}$	1	10^{-4}	$0{,}96784 \cdot 10^{-4}$	1	$735{,}55 \cdot 10^{-4}$	$14{,}2233 \cdot 10^{-4}$	98,0665
1 at. = 1 kgf/cm^2 $\simeq$ 1 atm.	$0{,}980665 \cdot 10^5$	0,980665	10^4	1	0,96784	10^4	735,55	14,2233	$9{,}8 \cdot 10^5$
1 atm. (física)	$1{,}01325 \cdot 10^5$	1,01325	$1{,}03323 \cdot 10^4$	1,03323	1	$1{,}03323 \cdot 10^4$	760	14,6959	$1{,}013 \cdot 10^6$
10^4 mm H_2O	$0{,}980665 \cdot 10^5$	0,980665	10^4	1	0,96784	10^4	735,55	14,2233	$9{,}8 \cdot 10^5$
10^3 mm Hg	$1{,}33322 \cdot 10^5$	1,33322	$1{,}35951 \cdot 10^4$	1,35951	1,31579	$1{,}35951 \cdot 10^4$	10^3	19,3368	$1{,}333 \cdot 10^6$
10 lb/plg^2	$0{,}68948 \cdot 10^5$	0,68948	$0{,}70307 \cdot 10^4$	0,70307	0,68046	$0{,}70307 \cdot 10^4$	517,15	10	$6{,}8948 \cdot 10^5$

Indice alfabético

A
aire
  atmosférico, 135
  húmedo, 135
  seco, 135
Amagat, diagrama de, 7
análisis térmico diferencial, 54
Avogadro, número de, 58

B
Boltzmann, constante de, 58
bomba de calor, 80
Boyle, ley de, 56

C
calor
  convenio de signos, 3
  de fusión, 122
  de sublimación, 122
  de transformación, 47, 122
  de vaporización, 122
  definición calorimétrica, 41
  específico, 48
  específico promedio, 49
  latente, 47, 122
  molar, 48
  molar promedio, 49
caloría, 47
calórico, 42
  latente, 42
  sensible, 42
  teoría del, 42
calorímetro, 53
  de mezclas, 53
  de reacción, 54
  diferencial de barrido, 54
  eléctrico, 54
cambio de fase, 118
capacidad calorífica
  a presión constante, 48
  a una condición x dada, 48
  a volumen constante, 48
  de una transformación elemental, 49
  media, 48
  medida, 53
  real, 48
Carnot
  ciclo de, 74
  máquina de, 74
  Nicholas Léonard Sadi, 73
célula de punto triple, 13
ciclo, 6
  de Carnot, 74
Clapeyron, diagrama de, 7
Clapeyron-Clausius, ecuación de, 124
Clausius
  desigualdad, 83
  ecuación de, 96
  gas de, 96
  unidad, 85
coeficiente
  adiabático, 51
  de compresibilidad isotermo, 29, 56
  de dilatación cúbica, 25
    a presión constante, 29, 56
    promedio, 25
  de dilatación lineal, 22
    promedio, 22
  de dilatación superficial, 23
    promedio, 23
  de Joule, 100
  de Joule-Kelvin, 105
  piezotérmico a volumen constante, 29
coeficientes
  de van der Waals, 96
  del virial, 99
compresibilidad en el punto crítico, 95
constante
  de Boltzmann, 58
  de los gases, 57
constantes
  de van der Waals, 96
contenido en vapor, 137
coordenada
  de estado, 3
  termodinámica, 3
curva
  de inversión, 104
  de metaestabilidad, 95, 98
  de saturación, 95, 98, 140

D
Dalton, ley de, 67
definición calorimétrica del calor, 41
deformación unitaria térmica, 23
diagrama
  de Amagat, 7
  de Clapeyron, 7
  de Mollier, 7
  entrópico, 7
  indicador, 35
  pV, 7
diferencial
  exacta, 3
  inexacta, 3
dilatación, 21

E
ecuación
de Clapeyron-Clausius, 124
de Clausius, 96
de estado, 5
de estado de los gases ideales, 57
de estado de sólidos y líquidos, 30
de estado del virial, 99
de Joule, 58
de Laplace, 64
de van der Waals, 96
energética del gas ideal, 60
fundamental de la Termodinámica, 85
generalizada de Poisson, 66
reducida de van der Waals, 99
efecto
Joule-Kelvin, 102
Seebeck, 17
eficiencia
de un refrigerador, 79
de una bomba de calor, 80
de una máquina térmica, 75
energía
interna, 44
de una mezcla de gases ideales, 68
entalpía, 46
de un gas ideal, 61
de una mezcla de gases ideales, 68
específica, 47
molar, 47
entropía, 84
específica, 85
molar, 85
significado microscópico, 84
variación en un proceso irreversible, 90
variación en un proceso reversible, 85
equilibrio
mecánico, 5
químico, 5
térmico, 5
termodinámico, 5
postulado de existencia de, 9
equivalente
en agua, 53
mecánico del calor, 43
escala
Celsius, 14
de los gases ideales, 13
de temperaturas, 10
Fahrenheit, 14
internacional práctica de temperaturas, 15
Rankine, 15
termométrica, 10
escarcha, 138
estado
de agregación, 117
de equilibrio, 5
de la materia, 117
estacionario, 5
metaestable, 95
estados correspondientes, 99
expansión
de Joule, 59, 90, 100
en un gas ideal, 101
en un gas real, 101
Joule-Kelvin, 102
para un gas ideal, 106
para un gas real, 106
experimento
de Joule, 58
experimento de Joule, 58

F
fase, 2
fenómeno termométrico, 10
fluido
supercrítico, 120
fluido supercrítico, 95
foco térmico, 52
fórmula de Reech, 65
fracción molar, 67
fuerza electromotriz termoeléctrica, 17
función
de estado, 3
del trabajo adiabático, 44

G
gas
de Clausius, 96
de van der Waals, 96
ideal, transformaciones adiabáticas, 63
ideal, transformaciones isocoras, 62
ideal, transformaciones isotermas, 63
imperfecto, 62
real, 62
semiperfecto, 62
Gay-Lussac
ley de, 56
segunda ley de, 56
grado de saturación, 138

H
helada blanca, 138
histéresis, 6
humedad
absoluta, 138
específica, 137
relativa, 138

I
identidad termodinámica, 85
índice
adiabático, 51
de politropía, 51
índice adiabático, 64
INVAR, 24
inversión
curva de, 104
temperatura de, 104
temperatura máxima de, 104

J
Joule
  coeficiente de, 100
  expansión de, 59, 90, 100
  experimento de, 58
  ley de, 54
Joule-Kelvin
  coeficiente de, 105
  efecto, 102
  expansión de, 102

L
Laplace, ecuación de, 64
ley
  de Boyle, 56
  de Dalton, 67
  de Gay-Lussac, 56
  de Joule, 54
  de los estados correspondientes, 99
  segunda de Gay-Lussac, 56
líquido sobrecalentado, 95, 98

M
máquina
  de Carnot, 74
  frigorífica, 79
Maxwell, relación de, 100, 105
Mayer, relación de, 61
Mecánica Estadística, 1
método de las mezclas, 53
mezcla
  metodo de la, 53
  razón de, 137
  título de la, 137
módulo de Young isotermo, 31
Mollier, diagrama de, 7
monobaro, proceso, 111
monotermo, proceso, 63, 110, 111
movimiento molecular, teoría del, 42

N
niebla, 138
número de Avogadro, 58

O
opalescencia crítica, 95

P
pantallas evaporadoras, 143
par termoeléctrico, 11, 17
pared
  adiabática, 2
  diatérmica, 2
  fría, principio de la, 143
  impermeable, 2
  móvil, 2
  permeable, 2
  rígida, 2
postulado
  de existencia del equilibrio termodinámico, 9
potencial químico, 85
presión
  parcial, 67
    del vapor de agua, 137
  reducida, 99
principio
  cero de la Termodinámica, 9
  de la pared fría, 143
  de Le Chatelier-Braun, 122
proceso
  cíclico, 6
  cuasiestático, 6, 34
  de estrangulación, 102
  elemental, 5
  infinitesimal, 5
  irreversible, 6
  isoentálpico, 103
  monobaro, 111
  monotermo, 39, 63, 110, 111
  reversible, 6
psicrómetro, 141
punto
  crítico, 93, 98
  triple, 117
  triple del agua, 11

R
razón de mezcla, 137
Reech, fórmula de, 65
refrigerador, 79
regla
  cíclica, 28
  de la cadena, 29
  de reciprocidad, 28
  del -1, 28
  inversa, 28
relación
  de Maxwell, 100, 105
  de Mayer, 61
rendimiento
  de una máquina térmica, 75
rocío, 138
  blanco, 138
  temperatura de, 138

S
saturación
  adiabática, temperatura de, 139
  curva de, 98, 140
  grado de, 138
Seebeck, efecto, 17
segundo principio de la Termodinámica, 70
sistema
  abierto, 2
  aislado, 2
  cerrado, 2
  heterogéneo, 2
  hidrostático, 36
  homogéneo, 2

termodinámicamente simple, 2
termodinámico, 2

T
temperatura
concepto de, 10
crítica, 93, 98
de bulbo húmedo, 141
de bulbo seco, 141
de inversión, 19, 104
de rocío, 138
de saturación adiabática, 139
máxima de inversión, 104
neutra, 18
reducida, 99
tensión
de un hilo, 31
de vapor, 137
saturante, 125
saturante, 125
superficial, 32, 40
teoría
cinética, 1, 56
del calórico, 42
del movimiento molecular, 42
termómetro
de gas a presión constante, 11
de gas a volumen constante, 11, 12
de resistencia, 11, 16
patrón, 11, 12
termopar, 11, 17
título de la mezcla, 137
trabajo, 34
adiabático, 43
convenio de signos, 3, 35
en un ciclo, 37
externo, 34
interno, 34
mecánico, 33
por tensión superficial, 40
por tracción, 40
total, 33
transformación
politrópica, 51
para un gas ideal, 65

U
Universo, 88

V
van der Waals
coeficientes de, 96
ecuación de, 96
ecuación reducida de, 99
gas de, 96
vapor
contenido en, 137
presión parcial del, 137
saturado, 125
subenfriado, 95, 98
tensión de, 137
variable
aditiva, 4
de estado, 3
específica, 4
extensiva, 4
intensiva, 4
molar, 4
termodinámica, 3
termométrica, 10, 11
virial
coeficientes de, 99
desarrollo del, 99
ecuación de estado de, 99
volumen
reducido, 99

Y
Young, módulo isotermo, 31

Referencias

[1] Aguilar Peris, J., *Curso de termodinámica*. Ed. Alhambra, 1989.

[2] Zemansky, M. W. y R. H. Ditmann, *Calor y Termodinámica*. McGraw-Hill, 1984.

[3] Finn, C. B. P., *Thermal physics*. Routledge & Kegan Paul plc., Londres, 1986.

[4] Adkins, C. J., *Termodinámica del Equilibrio*. Reverté, Barcelona, 1997.

[5] Callen, H. B., *Termodinámica*. Alfa Centauro, 1981.

[6] Alonso, M. y E. J. Finn, *Fundamentos cuánticos y estadísticos*, vol. 3 de *Física*. Addison-Wesley Iberoamericana, México, 1986.

[7] Reif, F., *Fundamentos de Física estadística y térmica*. Ed. del Castillo, Madrid, 1967.

[8] Castañs Camargo, M. y F. Soriano Santandreu, *Apuntes prácticos de Física: termodinámica y elasticidad*. Cátedra de Física, E.T.S. Arquitectura de Madrid, Madrid, 1987.

[9] Ness, H. C. V. y M. M. Abbot, *Termodinámica*. McGraw-Hill, México, 1988.

[10] Burbano de Ercilla, S., E. Burbano García y C. García Muñoz, *Problemas de Física*, vol. 2. Tébar, 2004, Campo gravitatorio, Elasticidad, Termodinámica, transferencia de calor, movimientos ondulatorios y Electromagnetismo.